Margareta Tomescu Maria Constantinescu

CHIMIE ȘI COROZIUNE

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI — 1979

Scanned with OKEN Scanner

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

Dr. Ing. Margareta TOMESCU Dr. Ing. Maria CONSTANTINESCU

CHIMIE ȘI COROZIUNE

PENTRU SUBINGINERI

PREFAȚĂ

În condițiile dezvoltării impetuoase a economiei naționale, aplicarea și desfășurarea în bune condiții a proceselor tehnologice ridică probleme importante și complexe privind realizarea de utilaje cu parametri înalți de lucru și cu durată mare de funcționare.

Determinarea caracteristicilor de funcționare optimă a aparaturii impune cunoașterea temeinică a proprietăților diferitelor materiale metalice și nemetalice, comportarea lor în condiții de exploatare.

Lucrarea prezentă urmărește să *furnizeze viitorilor specialiști — ingineri și subingineri — cu profil mecanic, noțiunile de bază ale chimiei și coroziunii, necesare proiectării, executării și exploatării utilajelor tehnologice.*

Într-un volum restrîns, condiționat de numărul de ore afectat de programa analitică cursului predat studenților Facultății de mecanică subingineri, secția de „Utilaj Chimic" se expun *noțiuni de: legături chimice, termodinamică chimică, cinetică și electrochimie.* De asemenea, se prezintă *probleme de coroziune ale instalațiilor metalice care lucrează în medii cu diferite grade de agresivitate, în condițiile solicitărilor mecanice și termice — principalele metode moderne de protecție anticorosivă și procedeele chimice și electrochimice de prelucrare a metalelor.*

Lucrarea conține multe *date cu caracter aplicativ,* se prezintă *tehnologii noi, la nivelul performanțelor tehnicii mondiale* actuale precum și *o serie de recomandări privind gama largă, diversificată de materiale,* în special *nemetalice* (polimeri, elastomeri, materiale

Scanned with OKEN Scanner

peliculogene, adezivi) *utilizate la construirea utilajelor industriale.* Se discută *criteriile tehnice şi economice care stau la baza alegerii materialelor de construcţie şi lubrifianţilor.* Din aceste considerente lucrarea poate fi utilă şi specialiştilor din industrie.

Avînd în vedere că într-un spaţiu restrîns sînt abordate domenii diferite, considerăm lucrarea susceptibilă de îmbunătăţiri. Sugestiile colegilor şi specialiştilor din industrie vor fi binevenite şi vor fi incluse într-o nouă ediţie.

AUTORII

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

1. Reacţii chimice

1.1. Legătura chimică 9
1.1.1. Legătura ionică 10
1.1.2. Legătura covalentă 11
1.1.3. Legătura coordinativă 12
1.1.4. Legătura metalică 12
1.1.5. Forţe van der Waals 13
1.1.6. Legătura de hidrogen 14
1.2. Termodinamica chimică şi termochimia 15
1.2.1. Noţiuni de termodinamică 15
1.2.2. Noţiuni de termochimie 20
1.3. Cinetica chimică 24
1.3.1. Viteza de reacţie şi dependenţa ei de concentraţia reactanţilor . . 24
1.3.2. Ecuaţii de viteză pentru reacţii de ordin simplu 27
1.3.3. Influenţa temperaturii asupra vitezei de reacţie. Energia de activare. 30
1.3.4. Influenţa catalizatorului, presiunii şi solventului asupra vitezei de reacţie 33
1.3.5. Factorii specifici care acţionează în sisteme eterogene 34
1.4. Tipuri de reacţii chimice 35
1.4.1. Reacţii catalitice în sistem omogen şi eterogen 35
1.4.2. Reacţii fotochimice şi fotosensibilizate 39
1.4.3. Reacţii înlănţuite 41
1.5. Echilibrul chimic 46
1.5.1. Legea acţiunii maselor 46
1.5.2. Deplasarea echilibrului chimic 49
1.6. Noţiuni generale de electrochimie 51
1.6.1. Conductoare electrice 51

1.6.2. Disocierea electrolitică 52
1.6.3. Conductibilitatea electroliților 54
1.6.4. Efectele curentului electric în electroliți 57
1.6.5. Electrod. Potențial de electrod. 61
1.6.6. Pile electrice. 65
1.6.7. Polarizarea. 70

2. Coroziunea metalelor și aliajelor 74

2.1. Importanța economică a coroziunii 74
2.2. Clasificarea proceselor de coroziune 75
2.3. Indici de apreciere a coroziunii 78
2.4. Coroziunea chimică 80
2.4.1. Caracteristicile peliculelor de coroziune 80
2.4.2. Termodinamica coroziunii chimice 81
2.4.3. Cinetica coroziunii chimice 82
2.4.4. Factorii care influențează coroziunea chimică 83
2.4.5. Coroziunea metalelor în gazele industriale 85
2.5. Coroziunea electrochimică 87
2.5.1. Aspectele particulare și teoriile coroziunii electrochimice 87
2.5.2 Termodinamica coroziunii electrochimice 91
2.5.3. Cinetica coroziunii electrochimice 96
2.5.4 Pasivarea metalelor 100
2.5.5. Factorii care influențează coroziunea electrochimică 103
2.5.6. Procese de coroziune în condiții specifice 108

3. Metode de protecție anticorozivă 119

3.1. Alegerea materialului de construcție 120
3.1.1. Criterii de selecționare 120
3.1.2. Mărirea rezistenței la coroziune prin prelucrare termică și mecanică 122
3.2. Alegerea tipului de construcție și a condițiilor optime de exploatare 123
3.2.1. Indicații privind asamblarea utilajului 123
3.2.2. Alegerea condițiilor optime de exploatare 125
3.3. Aplicarea straturilor protectoare anticorosive și refractare 127
3.3.1. Tratamente preliminare de pregătire a suprafețelor în scopul protecției anticorosive 127
3.3.2. Acoperiri metalice 130
3.3.3. Acoperiri nemetalice de natură anorganică 143
3.3.4. Acoperiri organice 149

Scanned with OKEN Scanner

3.4. Tratarea mediului corosiv 161
3.4.1 Indepărtarea agentului agresiv 162
3.4.2. Reglarea pH-ului soluției 163
3.4.3. Utilizarea inhibitorilor de coroziune 164
3.5. Protecții electrochimice 170
3.5.1. Protecția catodică cu sursă exterioară de curent 171
3.5.2. Protecția catodică cu anozi protectori 174
3.5.3. Protecția anodică 177
3.6. Protecții combinate 179

4. Materiale de construcție pentru utilaje industriale 181

4.1. Considerații generale 181
4.2. Materiale metalice 181
4.2.1. Materiale metalice feroase 181
4.2.2. Materiale metalice neferoase 186
4.3. Materiale anorganice 189
4.3.1. Materiale naturale (roci) 189
4.3.2. Materiale antiacide și refractare obținute prin topirea rocilor . . 190
4.3.3. Materiale ceramice 191
4.3.4. Lianți pe bază de silicați 193
4.3.5. Materiale ceramo-metalice 194
4.4. Materiale organice bituminoase 195
4.5. Materiale organice macromoleculare 196
4.5.1. Considerații generale 196
4.5.2. Obținerea compușilor macromoleculari 198
4.5.3. Caracteristici structurale ale compușilor macromoleculari 203
4.5.4. Proprietăți termice 206
4.5.5. Particularitățile stărilor fizice ale polimerilor 211
4.5.6. Factorii care influențează proprietățile mecanice 215
4.5.7. Proprietăți electrice și antistatice 219
4.5.8. Proprietăți chimice 222
4.5.9. Degradarea polimerilor 226
4.6. Aplicațiile materialelor organice în construcția utilajului chimic . . . 232
4.6.1. Materiale peliculogene 232
4.6.2. Aplicațiile materialelor plastice la confecționarea utilajelor . . . 234
4.6.3. Cauciuc natural și sintetic 236
4.6.4. Compoziții adezive 242

5. Lubrifianți 249

5.1. Noțiuni generale despre frecare și ungere 249
5.2. Fabricarea uleiurilor lubrifiante 251

Scanned with OKEN Scanner

5.3. Proprietăţi fizico-chimice şi de exploatare ale lubrifianţilor lichizi. Aditivi. 253
5.3.1. Proprietăţi lubrifiante şi de curgere 254
5.3.2. Stabilitatea la oxidare a uleiurilor minerale 261
5.3.3. Caracteristici legate de puritate. Efect corosiv. 265
5.3.4. Proprietăţi tensioactive 266
5.3.5. Caracteristici fizico-chimice generale 268
5.4. Uleiuri sintetice. 269
ANEXE 273
BIBLIOGRAFIE 282

Scanned with OKEN Scanner

1.

1. REACȚII CHIMICE

1.1. Legătura chimică

Reacțiile chimice sînt procese de desfacere și refacere a legăturilor chimice. Deci pentru studierea complexă a unei reacții chimice și stabilirea mecanismului de reacție este necesar să se cunoască natura legăturilor care se stabilesc între elementele substanțelor care se combină.

Cercetările efectuate pînă în prezent au demonstrat că proprietățile substanțelor și caracterul reacțiilor chimice pot fi explicate satisfăcător prin trei tipuri de *legături chimice fundamentale*: *electrovalența* sau *legătura ionică*, *covalența* sau *legătura covalentă* și *legătura metalică*. Dintre acestea numai covalența este o legătură chimică propriu-zisă. Atomii legați prin covalențe sînt situați în poziții relativ fixe unii față de alții și formează molecule cu structuri bine definite. Legăturile ionice se realizează prin forțe de atracție electrostatică între ioni cu sarcini de semn contrar, care își mențin o anumită independență de mișcare.

Alături de forțele de legătură principală, între edificiile moleculare se manifestă diferite interacțiuni ca de exemplu *forțele* van der Waals și legăturile de hidrogen. Deși mult mai slabe decît tipurile de legături chimice fundamentale (tabelul 1.1), *interacțiunile intermoleculare determină în mare măsură proprietățile fizico-chimice ale combinațiilor chimice.*

TABELUL 1.1

Energie de legătură, în kcal/mol

Tip de legătură	*Energie de legătură*, kcal/mol
Legătura covalentă	100—200
Legătura ionică	10—100
Legătura de hidrogen	2—8
Forțe van der Waals	0,02—2

Legăturile chimice au fost *interpretate calitativ prin teoria electronică* și *cantitativ prin teoria mecanic-cuantică.*

Teoria electronică explică transformările chimice ale substanțelor prin redistribuirea electronilor de valență între moleculele sau ionii

Scanned with OKEN Scanner

care participă la reacție. Prin combinare chimică, atomii elementelor tind să-și modifice stratul exterior de electroni, astfel încît să realizeze configurația cea mai stabilă, de dublet sau de octet, al gazului rar cel mai apropiat din sistemul periodic.

Redistribuirea electronilor de valență din atomii care se combină se realizează prin transfer de electroni, cu formare de electrovalențe și prin modificări de covalențe, deci cu participarea perechilor de electroni puși în comun.

1.1.1. Legătura ionică

Legătura ionică se realizează prin transferul unuia sau mai multor electroni de valență de la un atom care cedează ușor electroni, la un atom care acceptă ușor electroni. De exemplu în reacțiile:

$$Na\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \rightarrow Na^+ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^-$$

$$Ca: + 2\cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \rightarrow Ca^{2+}\ 2\ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^-$$

atît sodiul cît și calciul cedează electroni, trecînd în ioni pozitivi, cu configurația electronică a gazului rar învecinat (Ne, Ar). Clorul acceptă un electron, completînd configurația electronică a gazului rar mai apropiat (Ar) trecînd în ion negativ. În ecuațiile de mai sus simbolurile elementelor redau nucleele și învelișurile interne de electroni, iar punctele, electronii de valență.

Între ionii cu sarcini de semn opus acționează forțe electrostatice puternice, definite de următoarea relație:

$$F = \frac{e_1 e_2}{d^2} \qquad (1.1)$$

în care e_1 și e_2 sînt sarcinile ionilor, iar d distanța dintre nuclee.

Formarea legăturii ionice este determinată de mărimea și sarcinile ionilor și de electronegativitatea elementelor care se combină.

În definiția lui Pauling, *electronegativitatea* este capacitatea unui atom de a atrage electronii către el, formînd un ion negativ.

În anexa 2 se prezintă electronegativitățile elementelor din grupele principale ale sistemului periodic. Electrovalența se stabi-

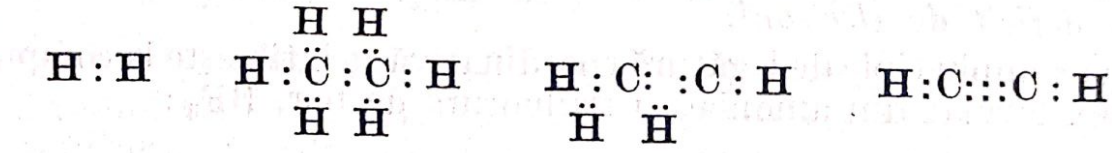
Scanned with OKEN Scanner

leşte între elemente cu electronegativităţi foarte diferite. În general, elementele din primele două grupe ale sistemului periodic formează cu uşurinţă legături ionice cu elementele din ultimele două grupe din sistem.

1.1.2. Legătura covalentă

Legătura covalentă este considerată de teoria electronică, ca fiind *formată din perechi de electroni cu spini antiparaleli, care graviteză în cîmpul a două nuclee*, stabilind o configuraţie moleculară.

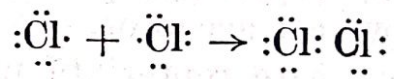
Legătura covalentă *se realizează prin punerea în comun a doi electroni, cîte unul de la fiecare atom.* Se admite că legăturile duble şi triple sînt formate din două şi respectiv trei perechi de electroni participanţi :



Molecula de hidrogen — *Molecula de etan* — *Molecula de etenă* — *Molecula de acetilenă*

Se observă că fiecare din atomii participanţi la covalenţă are configuraţia electronică de dublet sau octet.

Formarea legăturii covalente are loc schematic astfel :



Perechea de electroni participantă la covalenţă aparţine ambilor atomi, creînd configuraţia moleculară.

Perechea de electroni a legăturii covalente poate fi repartizată între cele două nuclee uniform sau asimetric. În primul caz, de exemplu la molecula de hidrogen sau la molecula de clor se realizează *covalenţa nepolară.* În cel de-al doilea caz, de exemplu în molecula de acid clorhidric se stabileşte o *legătură covalentă polară.* Perechea de electroni a covalenţei este deplasată spre atomul mai electronegativ, în exemplul ales spre clor, care capătă o sarcină electrică negativă fracţionară. Atomul de hidrogen obţine o sarcină electrică pozitivă

Scanned with OKEN Scanner

fracționară. Valoarea acestor sarcini este mult mai mică decît sarcinile ionice întregi.

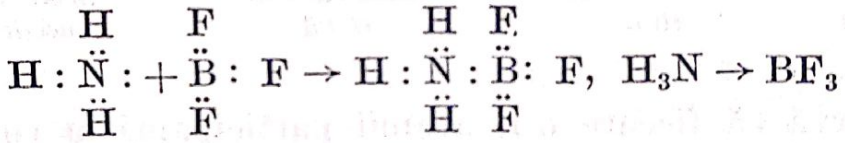
Legăturile covalente polare se reprezintă schematic fie prin notarea semnului sarcinilor parțiale ale atomilor care se combină, fie prin semnul vectorial $\overset{\delta+}{H} - \overset{\delta-}{Cl}$ sau $H \overset{\longrightarrow}{-} Cl$.

Legătura covalentă se stabilește preferențial între elementele cu caracter electrochimic apropiat.

1.1.3. Legătura coordinativă

La formarea covalențelor este posibil ca perechea de electroni participanți să provină de la un singur atom. O asemenea *legătură* se numește *coordinativă* și *se stabilește între un atom donor care conține o pereche de electroni neparticipanți la covalență și un atom acceptor cu deficit de electroni.*

Un exemplu tipic de legătură coordinativă se întîlnește la compusul complex format din amoniac și trifluorura de bor, BF_3 :



Între atomii de azot și de bor se stabilește o nouă covalență, coordinativă, realizată prin donarea perechii de electroni neparticipanți de la azot, borului, care are octetul incomplet. Schematic, legătura coordinativă se reprezintă printr-o săgeată care pornește de la atomul donor spre cel acceptor.

Legătura coordinativă, care reprezintă un *caz particular al legăturii covalente* se întîlnește în special *în structura combinațiilor complexe.*

1.1.4. Legătura metalică

Teoriile care explică *legătura metalică* consideră că proprietățile caracteristice stării metalice : *conductibilitatea electrică și termică ridicată, opacitatea, luciul metalic, ductibilitatea și maleabilitatea sînt determinate de prezența electronilor mobili care circulă cu ușurință prin rețeaua metalică.*

Scanned with OKEN Scanner

Teoria veche a gazului electronic admitea că datorită distanței mici dintre nodurile rețelei și ușurinței cu care atomii metalelor pot pierde unul sau mai mulți electroni periferici există un *transfer permanent de electroni între ionii pozitivi și atomii din noduri.* Coeziunea metalului este asigurată de interacțiunea electronilor care circulă liber în cîmpul ionilor pozitivi, formînd *gazul electronic*, cu ionii pozitivi. Teoria „gazului de electroni" nu explică unele proprietăți ale metalelor ca variația conductibilității electrice și termice cu temperatura și căldura specifică.

Teoria actuală a legăturii metalice, propusă de Bloch, Brillouin, Wilson și alții, *bazată pe statistica lui* Fermi, *consideră metalul compact ca un cristal uriaș, a cărui stabilitate este determinată de electronii de valență care asigură legătura între nucleele atomilor și care sînt delocalizați pe întregul cristal.*

Electronii atomilor din macrocristalul metalic sînt distribuiți pe benzi de energie permise, cuplați în perechi, conform principiului lui Pauli.

Benzile de energie interioare, complete sînt distincte și aparțin fiecărui atom. Orbitalii benzilor de energie exterioare (benzi de valență) ai tuturor atomilor din rețea se contopesc în benzi largi comune întregului cristal metalic. *Electronii benzilor de valență comune macrocristalului sînt mobili și delocalizați.*

Interacțiunea dintre electronii mobili, distribuiți uniform, statistic între toți atomii rețelei metalice, *conferă o coeziune mare stării metalice. Cu cît benzile comune de valență din metal sînt mai largi și cu cît intrepătrunderea lor*, favorizată de dimensiunile mici ale atomilor *este mai mare, cu atît legătura metalică este mai puternică.*

Teoria actuală a legăturii metalice explică satisfăcător proprietățile metalelor, printre care și conductibilitatea electrică.

1.1.5. Forțe van der Waals

Experiența demonstrează că între atomii gazelor rare sau între moleculele combinațiilor chimice se exercită forțe de atracție de origine diferită, cunoscută sub numele general de *forțe* van der Waals. Aceste forțe cuprind trei tipuri de interacțiuni: *forțele* London *sau de dispersie, forțele de orientare ale lui* Keesom *și forțele de polarizare ale lui* Debye. Forțele de dispersie predomină în cazul moleculelor nepolare sau puțin polare, iar forțele de orientare predomină la moleculele polare. În tabelul 1.2 se prezintă dependența tipului de interacțiune de polaritatea moleculei, exprimată prin momentul de dipol.

Scanned with OKEN Scanner

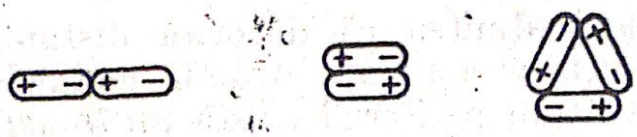


Fig. 1.1. Asocieri moleculare prin forțe de orientare.

TABELUL 1.2

Energia forțelor van der Waals, în unități 10^{60} CGS

Combinația chimică	Moment de dipol	Forțe van der Waals ;		
		orientare $T = 293$ K	polarizare	dispersie
CO	0,12	0,003	0,06	67,5
HCl	1,03	18,6	5,4	105,0
H_2O	1,84	190	10,0	47,0

Forțele de orientare se stabilesc între molecule polare (dipoli permanenți). Polii de semn contrar se atrag și are loc orientarea poziției reciproce a moleculelor, urmată de asocierea moleculară de tip liniar, antiparalel, triunghiular etc. (fig. 1.1).

Spre deosebire de celelalte tipuri de interacțiuni, intensitatea forțelor de orientare depinde de temperatură.

Forțele de dispersie se manifestă între atomii gazelor rare sau între moleculele nepolare. Acțiunea lor este rezultatul fluctuațiilor instantanee ale straturilor de electroni care determină apariția unor momente polare nestaționare. Acestea induc în moleculele vecine dipoli de semn contrar. Între dipolii nestaționari se stabilesc forțe slabe de atracție.

Forțele de polarizare au fost explicate de Debye *prin acțiunea moleculelor polare, care creează un cîmp electric capabil să polarizeze moleculele nepolare, vecine.* Momentul de dipol indus este în general foarte mic și se adaugă la momentul permanent al moleculei polare.

1.1.6. Legătura de hidrogen

Legătura de hidrogen sau puntea de hidrogen este o *legătură de natură electrostatică, care se stabilește între atomii puternic electronegativi prin intermediul unui atom de hidrogen.*

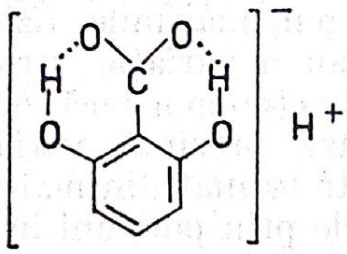
Schematic legătura de hidrogen se reprezintă prin linie punctată astfel : A—H···B. În această formulare, A este un atom puternic electronegativ, legat covalent de hidrogen, iar B un atom electronegativ, purtător de electroni neparticipanți. În majoritatea

Scanned with OKEN Scanner

cazurilor A și B sînt atomi de F, O, N și Cl a căror electronegativitate (după P a u l i n g) este mai mare decît 3. B, purtătorul unei perechi de electroni neparticipanți se comportă ca un dublet electric. În apropierea lui rezultă un cîmp electric care acționează asupra legăturii A—H, care fiind polară echivalează, de asemenea, cu un dublet electronic, orientat pe axa legăturii. Cînd sînt de același sens dubleții se atrag : $\overset{A}{\underset{-}{\longleftarrow}}\overset{H}{\underset{+}{\longleftarrow}}\overset{B}{\underset{-}{\longleftarrow}}\overset{\cdot}{\underset{+}{}}$.

Legătura de hidrogen se stabilește intermolecular, ca de exemplu între moleculele de acid fluorhidric, apă, amoniac, alcooli și intramolecular, între grupările funcționale purtătoare de H și atomi electronegativi, ca de exemplu în acidul *o*, *o'*, dihidroxibenzoic :

F—H...F—H...F—H



Acid fluorhidric *Acid o, o'-dihidroxibenzoic*

Prezența legăturilor de hidrogen duce la asociații moleculare, care determină modificările proprietăților fizico-mecanice ale combinațiilor chimice.

1.2. Termodinamica chimică și termochimia

1.2.1. Noțiuni de termodinamică

Termodinamica chimică stabilește sensul de evoluție al proceselor chimice și fizice. Ea prevede dacă într-un sistem este posibilă o anumită reacție chimică, fără a preciza însă, dacă aceasta se produce efectiv. Termodinamica chimică studiază legile de transformare ale sistemelor chimice care conduc la atingerea stării de echilibru, precum și modul în care echilibrul este influențat de factorii determinanți : concentrație, temperatură, presiune.

Aplicarea termodinamicii în studiul reacțiilor chimice pune problema precizării unor concepte fundamentale.

Sistemul chimic reprezintă partea lumii materiale, limitată spațial, în care se găsesc substanțe sau amestecuri de substanțe în con-

diţii date de temperatură şi presiune. Orice modificare a proprietăţilor fizice şi chimice ale substanţelor din sistem se numeşte *proces*. Procesul care decurge cu dispariţia de substanţe chimice şi formare de noi substanţe se numeşte *proces chimic sau reacţie chimică*. Substanţele care se consumă în reacţie se numesc *reactanţi* iar substanţele noi formate se numesc *produşi de reacţie*.

Sistemul termodinamic reprezintă partea lumii materiale supusă investigaţiilor termodinamice. Sistemul termodinamic schimbă cu mediul exterior substanţe şi energie, sub formă de căldură şi lucru mecanic.

Sistemul se consideră *deschis* sau *închis*, după cum schimbă sau nu, substanţă cu exteriorul. *Sistemul izolat* nu schimbă cu mediul exterior, nici substanţă, nici energie.

Sistemul termodinamic poate fi *omogen* sau *eterogen*. Într-un sistem omogen, mărimile fizice şi chimice sînt constante în toată masa, sau au o variaţie strict monotonă de la un punct la altul. Sistemul este eterogen dacă cel puţin o mărime fizică sau chimică care îl caracterizează prezintă variaţii discontinue în interior. Sistemul eterogen este format din mai multe porţiuni omogene sau faze, separate între ele prin porţiuni în care proprietăţile variază discontinuu.

Orice sistem termodinamic este determinat de ansamblul mărimilor macroscopice numite *mărimi de stare* sau *parametrii de stare*. Aceste mărimi sînt corelate prin relaţii matematice de legătură, numite *ecuaţii de stare*. Mărimile de stare care iau valori arbitrare în mod independent se numesc *variabile de stare*, iar mărimile dependente, ale căror valori rezultă din ecuaţia de stare se numesc *funcţii de stare*.

Mărimile de stare sînt perfect definite atunci cînd sistemul este în echilibru, astfel încît în nici un punct nu există o variaţie a proprietăţilor în timp. *Echilibrul unui sistem izolat* este determinat de *echilibrul mecanic, echilibrul termic şi echilibrul chimic*. Pentru ca echilibrul intern al unui sistem termodinamic să se menţină continuu este necesar ca sistemul să fie în echilibru cu mediul exterior.

Transformarea în sistem este considerată *ireversibilă* cînd *decurge spontan, într-un singur sens* şi *reversibilă*, cînd *decurge în ambele sensuri, pe aceeaşi* cale, printr-o succesiune continuă de stări de echilibru.

Funcţiile de stare sînt definite de principiile termodinamicii.

Energia internă, U, a unui sistem este o *funcţie de stare care evaluează cantitatea totală de energie conţinută în sistem sub formă de energie de vibraţie, translaţie, rotaţie etc. a atomilor şi moleculelor*. Mărimea de energie internă este definită de *princi-*

Scanned with OKEN Scanner

piul I al termodinamicii care afirmă că *transformarea diferitelor forme de energie, una în alta, de exemplu a căldurii în lucru mecanic și invers are loc după o lege de echivalență.*

Principiul I al termodinamicii aplicat unui sistem omogen, închis, care efectuează o evoluție finită are următoarea formulare matematică :

$$\Delta U = Q - W. \tag{1.2}$$

Variația energiei interne este determinată de diferența energiilor interne ale stărilor extreme ale evoluției :

$$\Delta U = U_2 - U_1. \tag{1.3}$$

O evoluție elementară este descrisă de relația :

$$\mathrm{d}U = đQ - đW. \tag{1.4}$$

În relațiile de mai sus s-a notat cu : d-diferențiala totală exactă ; đ—diferențiala totală neexactă ; Q—căldura și W—lucrul mecanic, schimbate de sistem cu exteriorul.

Căldura poate fi definită ca o formă de energie transferată în sisteme cu temperaturi diferite.

Lucrul mecanic este o mărime scalară de legătură între un sistem fizic, care exercită o forță și corpul asupra căruia se exercită.

Pentru o evoluție reversibilă elementară, lucrul mecanic $đW$ schimbat de sistem, realizat pentru o variație infinit mică a volumului $\mathrm{d}V$, la presiunea mediului p, este :

$$đW = p\mathrm{d}V. \tag{1.5}$$

Prin convenție, căldura și lucrul mecanic primite de sistem sînt afectate de semnul plus, iar cele cedate sau produse de sistem, cu semnul minus.

Entalpia sau conținutul caloric H, este *funcția de stare* definită de relația :

$$H = U + pV. \tag{1.6}$$

Entalpia nu poate fi măsurată direct, dar în mod curent se măsoară variația ei între starea finală și inițială a evoluției :

$$\Delta H = H_2 - H_1. \tag{1.7}$$

393.246

2—c. 170

BIBLIOTECA UNIVERSITĂȚII „GH. ASACHI" IAȘI

Scanned with OKEN Scanner

Entropia S, este o *funcție de stare* introdusă de *principiul II al termodinamicii*. Acest principiu postulează că *într-un sistem termodinamic, căldura nu poate fi transformată cantitativ în lucru mecanic.* Într-un sistem care schimbă căldură cu exteriorul, lucrul mecanic maxim se produce cînd procesul este reversibil.

Entropia este un parametru de stare care apreciază sensul de desfășurare al transformărilor care decurg într-un sistem termodinamic. Variația elementară a entropiei într-o evoluție reversibilă este exprimată de ecuația diferențială :

$$dS = \frac{đQ}{T}, \tag{1.8}$$

în care : dS este diferențiala totală exactă a funcției de stare S și $đQ$, cantitatea elementară de căldură schimbată reversibil, la temperatura termodinamică T a sistemului.

Într-o evoluție finită, reversibilă, variația entropiei este descrisă de relația :

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{đQ}{T}, \tag{1.9}$$

în care $\Delta S = S_2 - S_1$.

Din relația (1.9) se observă că *pentru un proces reversibil*, care decurge într-un sistem izolat, $\Delta Q = 0$, $\Delta S = 0$, deci entropia se menține constantă.

S-a demonstrat că *într-un proces ireversibil* care decurge într-un sistem izolat, *entropia sistemului crește* tinzînd spre o valoare maximă. *Creșterea entropiei* ($\Delta S > 0$) *măsoară gradul de ireversibilitate al transformării.* Entropia atinge valoarea maximă ($\Delta S = 0$) în procesele reversibile la echilibru.

Entalpia liberă, denumită și *potențialul termodinamic izoterm-izobar*, G, este o *funcție de stare* introdusă de G i b b s prin aplicarea principiului II al termodinamicii, *pentru a prevedea sensul în care decurge o transformare chimică în condiții de temperatură și presiune constantă.*

Expresia matematică a *funcției* G i b b s :

$$G = H - TS. \tag{1.10}$$

Scanned with OKEN Scanner

definește contribuția entalpiei la producerea lucrului mecanic maxim. Produsul TS constituie așa-zisa *energie latentă neconvertibilă în lucru mecanic, care poate fi schimbată cu exteriorul sub formă de căldură.*

Deoarece valoarea absolută a entalpiei libere nu poate fi măsurată direct, în mod curent se folosește *variația entalpiei libere*, definite de relația :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \tag{1.11}$$

O mărime analogă, *energia liberă* sau *potențialul termodinamic izoterm-izocor* F, a fost propusă de H e l m h o l t z pentru a prevedea sensul de desfășurare al transformărilor care decurg la temperatură și volum constant.

Funcția H e l m h o l t z este definită de relația :

$$F = U - TS. \tag{1.12}$$

S-a demonstrat că pentru orice proces, care decurge într-un sistem, indiferent dacă este izolat sau nu :

$$\Delta G \leqslant 0. \tag{1.13}$$

Deci, la *presiune și temperatură constantă, sensul transformărilor spontane este acela în care entalpia liberă a sistemului scade, tinzînd spre o valoare minimă, care corespunde stării de echilibru* :

$$\Delta G = 0. \tag{1.14}$$

O condiție similară a fost stabilită pentru transformările care decurg la temperatură și volum constant :

$$\Delta F \leqslant 0. \tag{1.15}$$

Relația (1.13) este aplicată în chimie la prognoza reacțiilor chimice. Se consideră că, dacă :

$\Delta G^\circ < 0$, *reacția este posibilă termodinamic* ;

10 kcal/mol $> \Delta G^\circ > 0$, previziunea este *îndoielnică* ; dar *reacția nu este imposibilă* ;

$\Delta G^\circ > 10$ kcal/mol *reacția nu este posibilă termodinamic*. G° reprezintă entalpia liberă standard. În funcție de starea de agregare a

substanțelor din sistem, starea standard se definește prin următoarele condiții : pentru gaze ideale : 1 at, 298,16 K ; lichide pure : 1 at, 298,16 K ; solide în starea cristalină, modificația cea mai stabilă : 1 at, 298,16 K.

1.2.2. Noțiuni de termochimie

Termochimia aplică principiul I al termodinamicii pentru studierea variațiilor de energie termică, care însoțesc reacțiile chimice. Energia termică degajată sau absorbită în reacție se numește *căldură de reacție* sau *efect termic*. După tipul de reacție pe care o însoțește, căldura de reacție se numește : *căldură de formare*, *căldură de descompunere*, *căldură de neutralizare*, *căldură de combustie* etc.

Reacțiile care decurg cu absorbție de căldură se numesc *endoterme*, iar cele care decurg cu degajare de căldură se numesc *exoterme*.

Evaluarea efectului termic în condiții izocore sau izobare se realizează aplicînd relația care descrie principiul I al termodinamicii pentru o evoluție elementară reversibilă ($đW = p\mathrm{d}V$), într-un sistem închis :

$$đQ = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V \tag{1.16}$$

și expresia entalpiei :

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV). \tag{1.17}$$

Se observă că :

$$đQ = \mathrm{d}H - V\,\mathrm{d}p. \tag{1.18}$$

Dacă reacția chimică decurge la volum constant ($\mathrm{d}V = 0$), atunci ecuația (1.16) prin integrare devine :

$$Q_v = \Delta U. \tag{1.19}$$

Relația (1.19) arată că *în condiții izocore, căldura schimbată de sistem Q_v, folosește numai la creșterea energiei interne.*

Pentru reacțiile care decurg la presiune constantă ($\mathrm{d}p = 0$), prin integrarea ecuației (1.18) se obține :

$$Q_p = \Delta H. \tag{1.20}$$

Scanned with OKEN Scanner

Relația (1.20) arată că *în condiții izobare căldura schimbată de sistem* Q_p *servește numai la creșterea entalpiei.*

Pentru sistemele chimice care conțin gaze, cu comportare ideală s-a stabilit o relație de legătură între căldura de reacție la volum constant și căldura de reacție la presiune constantă :

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT, \tag{1.21}$$

în care : Δn, reprezintă variația numărului de moli ; T—temperatura termodinamică și R — constanta universală a gazelor.

Valoarea numerică a căldurii de reacție depinde de starea de agregare a substanțelor participante la reacție. Starea de agregare se indică prin folosirea simbolurilor : (g) pentru gaze, (l) pentru lichide, (s) pentru solide, (aq) pentru soluții apoase.

De exemplu, pentru formarea apei în stare de vapori din elemente, în condițiile standard, entalpia de reacție este :

$$H_2(g) + 1/2O_2(g) = H_2O(g), \quad \Delta H^\circ = -57{,}80 \text{ kcal/mol}, \tag{1.22}$$

iar pentru formarea apei lichide în aceleași condiții :

$$H_2(g) + 1/2O_2(g) = H_2O(l), \quad \Delta H^\circ = -68{,}32 \text{ kcal/mol}. \tag{1.23}$$

Valoarea efectelor termice se poate determina experimental prin metode calorimetrice și se poate stabili prin calcul, aplicînd legile termochimiei : *legea* Lavoisier-Laplace, *legea* lui Hess și *legea* lui Kirchhoff.

Legea Lavoisier-Laplace precizează că *efectul termic al reacției de formare a unei substanțe din elemente este egal și de semn contrar cu efectul termic al reacției de descompunere a aceleiași substanțe în elemente.*

Legea lui Hess, denumită *legea aditivității căldurilor de reacție* precizează că *într-un proces chimic, căldura de reacție este aceeași indiferent de drumul parcurs de sistem în evoluția sa și depinde numai de starea inițială și finală.*

Un exemplu clasic este arderea completă a carbonului care poate decurge într-o singură etapă :

$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g), \quad \Delta H^0 = -94 \text{ kcal/mol}, \tag{1.24}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau în două etape :

$$C(s) + 1/2O_2(g) = CO(g),\ \Delta H_1^0 = -26{,}4\ \text{kcal/mol},$$

$$CO(g) + 1/2O_2(g) = CO_2(g),\ \Delta H_2^0 = -67{,}6\ \text{kcal/mol}.$$

Se observă că indiferent dacă reacţia decurge direct sau prin etape intermediare, efectul termic al reacţiei este acelaşi :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

Efectele termice de reacţie pot fi calculate prin relaţii de bilanţ termic bazate pe căldurile de formare a elementelor, în starea standard :

$$\Delta H = \Sigma(\Delta H_f^0)_P - \Sigma(\Delta H_f^0)_R, \tag{1.25}$$

sau bazate pe căldurile de ardere în stare standard :

$$\Delta H = \Sigma(\Delta H_a^0)_P - \Sigma(\Delta H_a^0)_R. \tag{1.26}$$

S-a notat cu ΔH_f^0, căldura de formare izobară în stare standard şi cu ΔH_a^0, căldura de ardere izobară în stare standard a substanţelor reactante (R) şi a produselor de reacţie (P).

Cu ajutorul acestor relaţii se pot calcula efectele termice, în special căldurile de formare din elemente ale unor combinaţii chimice inaccesibile măsurătorilor experimentale. Fie de exemplu formarea metanului din elemente, conform ecuaţiei chimice :

$$C(s) + 2H_2(g) = CH_4(g),\ \Delta H_f. \tag{1.27}$$

Cunoscînd căldurile de ardere experimentale ale substanţelor participante la reacţie :

$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g),\ \Delta H_1^0 = -94{,}052\ \text{kcal/mol}, \tag{1.28}$$

$$H_2(g) + 1/2O_2(g) = H_2O(l),\ \Delta H_2^0 = -68{,}317\ \text{kcal/mol}, \tag{1.29}$$

$$CH_4(g) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(l),\ \Delta H_3^0 = -212{,}798\ \text{kcal/mol}, \tag{1.30}$$

Scanned with OKEN Scanner

folosind relația (1.26) se obține căldura de formare din elemente ΔH_f a metanului :

$$\Delta H_f = (-94{,}052 - 2.68{,}317) - (212{,}798) = -17{,}888 \text{ kcal/mol.} \quad (1.31)$$

Invers, folosind căldurile de formare ale substanțelor care figurează în tabelele termochimice internaționale, se pot calcula căldurile de reacție pentru diferite reacții chimice, indiferent dacă ele sînt sau nu realizabile chimic.

Legea lui Kirchhoff *exprimă variația entalpiei de reacție în funcție de temperatură* prin următoarea relație :

$$\Delta H = \Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \mathrm{d}T, \quad (1.32)$$

în care :

$$\Delta C_p = \sum_i (n_i C_p)_P - \sum_i (n_i C_p)_R. \quad (1.33)$$

Relația (1.32) arată că se poate calcula entalpia de reacție la orice temperatură T_2, dacă se cunoaște valoarea ei la o temperatură T_1 dată și capacitățile calorice molare la presiune constantă, C_p ale produșilor de reacție și ale reactanților. S-a notat cu n_i numărul de moli ai fiecărei substanțe participante la reacție.

Capacitatea calorică molară reprezintă *cantitatea de căldură absorbită sau degajată de o substanță cînd temperatura variază cu un grad.* În funcție de condițiile de reacție se face distincție între capacitatea calorică la presiune constantă C_p și la volum constant C_v.

Dacă ΔC_p este practic constantă în intervalul de temperatură dat, atunci prin integrare se obține :

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1). \quad (1.34)$$

Dacă ΔC_p variază cu temperatura atunci se aplică relații empirice de tipul :

$$C_p = a + bT, \quad (1.35)$$

pentru intervale înguste de temperatură,

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3, \quad (1.36)$$

pentru intervale largi de temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

În relațiile de mai sus, constantele a, b, c, d sînt caracteristice pentru fiecare combinație chimică. Exactitatea relațiilor de calcul a capacităților calorice crește cu numărul termenilor polinomiali.

Dacă se cunosc capacitățile calorice molare ale substanțelor participante în vecinătatea lui zero Kelvin, atunci relația (1.32) se poate scrie sub forma :

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p \mathrm{d}T, \tag{1.37}$$

unde, ΔH_0 este căldura de reacție izobară la zero absolut. Aceste valori au fost calculate pentru un mare număr de substanțe chimice și figurează în tabele termochimice internaționale.

1.3. Cinetica chimică

1.3.1. Viteza de reacție și dependența ei de concentrația reactanților

Deoarece termodinamica chimică ia în considerare numai starea inițială și finală a sistemelor, studiul complex al reacțiilor chimice necesită folosirea combinată a metodelor de investigare termodinamică și cinetică.

Cinetica studiază legile de desfășurare în timp a reacțiilor chimice, precizează etapele intermediare ale transformărilor chimice și furnizează informații referitoare la mecanismul de reacție. Modelarea cinetică a proceselor chimice se valorifică direct în conducerea și optimizarea proceselor tehnologice și în dimensionarea reactoarelor.

Aplicarea metodelor cinetice la studiul reacțiilor chimice necesită cunoașterea noțiunilor cinetice fundamentale.

Viteza de reacție, v_r *reprezintă numărul de moli* n_i *dintr-un component i din sistem, conținuți în unitatea de volum,* V *care reacționează în unitatea de timp.* Viteza este notată cu semnul minus dacă se măsoară viteza de consum a unui reactant și cu semnul plus, dacă se măsoară viteza de formare a unui produs de reacție. Deci :

$$v_r = \pm \frac{\mathrm{d}n_i}{V\mathrm{d}t}. \tag{1.38}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă sistemul chimic își menține volumul constant, atunci raportul n_i/V se poate înlocui cu concentrația molară C_i a substanței „i“ și în acest caz expresia vitezei este :

$$v_r = \pm \frac{dC_i}{dt}. \tag{1.39}$$

Conversia sau **gradul de conversie** este o mărime des folosită în chimie pentru a *exprima avansarea relativă a unei reacții chimice.* Conversia se definește pentru reactantul care în cursul reacției se transformă total.

Conversia molară α se exprimă prin relația :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_{0,i}} \cdot 100 = \left(1 - \frac{N_i}{n_{0,i}}\right) \cdot 100, \tag{1.40}$$

în care : $n_{0,i}$ este numărul inițial de moli reactant „i“ ; N_i — numărul de moli de reactant netransformat la timpul t, iar n_i — numărul de moli de reactant transformat, definit de bilanțul de materiale $n_i = n_{0,i} - N_i$. Raportul $N_i/n_{0,i}$ reprezintă fracția netransformată din componenta consumată complet în reacție.

Influența concentrației asupra vitezei de reacție. Experiența arată că viteza reacțiilor chimice depinde de numeroși factori, printre care se numără *concentrația* substanțelor reactante.

Pentru o reacție chimică generală de forma :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots \nu_i' A_i', \tag{1.41}$$

viteza de reacție este descrisă de relația :

$$v_r = -\frac{dC_{Ai}}{dt} = k C_{A_1}^{a_1} C_{A_2}^{a_2} \ldots C_{A_i}^{a_i}. \tag{1.42}$$

Exponentul a_i din relația (1.42) reprezintă *ordinul parțial de reacție* față de substanța A_i. Suma ordinelor parțiale este *ordinul total de reacție*, a :

$$a = \sum_i a_i. \tag{1.43}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ordinul de reacție parțial a_i nu coincide întotdeauna cu coeficientul stoechiometric ν_i (luat în valoare absolută).

Ordinul total de reacție poate lua valori întregi și fracționare, pozitive și negative, care informează despre complexitatea sau simplitatea mecanismului de reacție.

Molecularitatea reacției, adică *numărul total de molecule, atomi sau ioni care se ciocnesc simultan și reacționează* este precizat de suma coeficienților stoechiometrici din ecuația chimică. De exemplu, în reacția de sinteză a amoniacului, care decurge conform ecuației chimice :

$$N_2 + 3H_2 = 2\,NH_3 \qquad (1.44)$$

molecularitatea este 4.

Molecularitatea nu corespunde întotdeauna cu ordinul de reacție. De exemplu, reacția de hidroliză a zaharozei în soluție apoasă acidă, care are loc conform ecuației chimice :

$$\underset{\textit{Zaharoză}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\textit{Glucoză}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\textit{Fructoză}}{C_6H_{12}O_6} \qquad (1.45)$$

are molecularitatea 2. Cinetica reacției este însă de ordinul 1, deoarece concentrația solventului, apa, care participă la reacție fiind foarte mare, practic nu variază. Reacția este deci aparent unimoleculară sau pseudounimoleculară.

Reacția de reducere a NO de către hidrogen :

$$2NO + 2H_2 = 2H_2O + N_2 \qquad (1.46)$$

este de ordinul 3. Molecularitatea reacției este 4. Pentru a explica această neconcordanță s-a stabilit că reacția este rezultatul unei succesiuni de reacții elementare :

$$2NO + H_2 = N_2 + H_2O_2 \qquad (1.47)$$

$$H_2O_2 + H_2 = 2H_2O \qquad (1.48)$$

Reacția (1.47) este lentă, deci va determina viteza de reacție. Molecularitatea ei este 3. Deci, termenii unimoleculari, bimoleculari etc. au sens numai pentru reacțiile elementare.

Scanned with OKEN Scanner

In cinetica chimică reacțiile se clasifică după ordinul total, în reacții de ordinul : *1* ; *2* ; *3* ; *0,5* ; *1,5* etc., iar *după molecularitate* în reacții : mono-, bi- și trimoleculare. Reacțiile elementare de ordinul 3 sînt foarte rare. Un exemplu de asemenea reacții constituie ciocnirea trimoleculară la recombinarea atomilor și radicalilor liberi. Reacțiile oxidului de azot, NO cu oxigenul sau cu halogenii decurg, de asemenea, prin ciocniri trimoleculare conform ecuațiilor chimice :

$$2NO + O_2 = 2NO_2 \tag{1.49}$$

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl \tag{1.50}$$

Constanta de viteză sau *viteza specifică* k din ecuația vitezei de reacție (1.42) este *viteza reacției la concentrațiile reactanților egale cu unitatea*. Pentru concentrația substanțelor exprimată în mol/l, constanta de viteză se exprimă în unități diferite, în funcție de ordinul total de reacție conform tabelului (1.3).

TABELUL 1.3

Dimensiunile constantei de viteză în funcție de ordinul total de reacție

Ordin de reacție	0	1	2	3
k	$mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	s^{-1}	$mol^{-1} \cdot l \cdot s^{-1}$	$mol^{-2} \cdot l^2 \cdot s^{-1}$

1.3.2. Ecuații de viteză pentru reacții de ordin simplu

Pentru reacția de ordinul 1 reprezentată simplificat prin ecuația chimică :

$$A \rightarrow P \tag{1.51}$$

în care P corespunde la unul sau mai mulți produși de reacție, viteza se exprimă prin relația :

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A. \tag{1.52}$$

Prin integrare între limitele care corespund momentului inițial ($t = 0$, $C_A = C_A^0$) și final (t, $C_A = C_A$) și aranjarea termenilor se obține ecuația exponențială :

$$C_A = C_A^0 e^{-kt}. \tag{1.53}$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin logaritmare se obține ecuația (1.54) care descrie o dreaptă cu panta k :

$$\ln C_A = \ln C_A^0 - kt. \tag{1.54}$$

Ecuația (1.54) poate fi aplicată pentru determinarea constantei de viteză din măsurătorile de concentrație ale unei substanțe reactante :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{A_0}^0}{C_A}. \tag{1.55}$$

O mărime importantă în cinetică este *timpul de înjumătățire*, $t_{0,5}$, care reprezintă *timpul de reacție în care concentrația reactantului se reduce la jumătate.* Introducînd $C_A = C_A^0/2$ în ecuația (1.55) se obține :

$$t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}. \tag{1.56}$$

Reacțiile de ordinul 2 se desfășoară după una din ecuațiile :

$$2A \rightarrow P \tag{1.57}$$

$$A + B \rightarrow P \tag{1.58}$$

Pentru reacțiile de ordinul 2 care pot fi reprezentate schematic prin ecuația (1.57) viteza de reacție este descrisă de relația :

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2. \tag{1.59}$$

Prin integrare se obține :

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = kt. \tag{1.60}$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin reprezentarea grafică a ecuației (1.60) se obține o dreaptă cu panta egală cu k și cu ordonata la origine egală cu $1/C_A^0$.

Din expresia (1.60) se observă că timpul de înjumătățire este invers proporțional cu concentrația inițială a reactantului :

$$t_{0,5} = \frac{1}{kC_A^0}. \tag{1.61}$$

Reacțiile de ordinul 3 se desfășoară după una din schemele de reacție :

$$3A \rightarrow P \tag{1.62}$$

$$2A + B \rightarrow P \tag{1.63}$$

$$A + B + C \rightarrow P \tag{1.64}$$

Pentru reacțiile care pot fi reprezentate schematic de ecuația (1.62) viteza de reacție este descrisă de relația :

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^3. \tag{1.65}$$

Prin integrare se obține :

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{(C_A^0)^2}\right) = kt. \tag{1.66}$$

Prin reprezentarea grafică a ecuației (1.51) se obține o dreaptă cu panta egală cu $2k$ și a cărei ordonată la origine este $1/(C_A^0)^2$.

Pentru timpul de înjumătățire se obține relația :

$$t_{0,5} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{(C_A^0)^2}. \tag{1.67}$$

În figurile 1.2 s-au prezentat curbele cinetice pentru reacțiile de ordinul *1* și *2*.

Scanned with OKEN Scanner

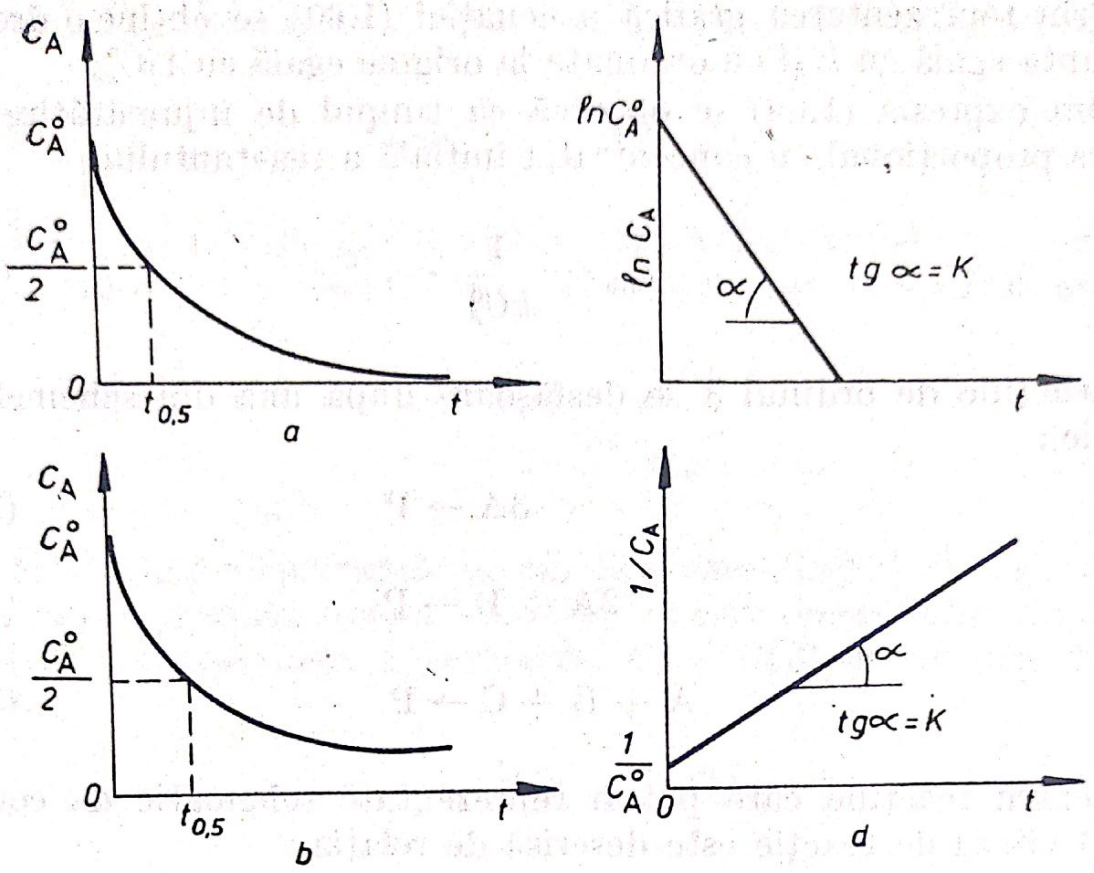


Fig. 1.2. Curbele cinetice pentru reacțiile de ordinul 1 și 2:
a—dependența concentrației de timp pentru reacția de ordinul 1; *b*—dependența concentrației de timp pentru reacția de ordinul 2; *c*—reprezentarea grafică a ecuației cinetice de ordinul 1 ; *d*—reprezentarea grafică a ecuației cinetice de ordinul 2.

1.3.3. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție. Energia de activare

Cercetările experimentale au demonstrat că *viteza unei reacții chimice crește în funcție de temperatură*. S-a constatat că la creșterea temperaturii cu 10°C, viteza unor reacţii se dublează sau chiar se triplează.

A r r h e n i u s, pe baza datelor experimentale existente la vremea sa a stabilit următoarea relație empirică de dependență a constantei de viteză de temperatură :

$$k = Ae^{-E/RT}. \qquad (1.68)$$

S-a notat cu : R — constanta gazelor ideale ; T — temperatura termodinamică ; A — *factorul de frecvență*, denumit și *constanta absolută* ; E — energia de activare.

Prin logaritmare, ecuația (1.68) devine :

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}. \tag{1.69}$$

Prin reprezentarea grafică a ecuației (1.69) se obține o dreaptă cu ordonata la origine $\ln A$ și cu panta egală cu $-E/R$. Rezultă că energia de activare poate fi determinată din date experimentale pe baza ecuației (1.69).

În figura 1.3 se prezintă grafic dependența de temperatură a constantei de viteză k descrisă de ecuațiile (1.68) și (1.69).

Cînd nu dispunem de date experimentale suficiente pentru reprezentarea grafică, energia de activare se calculează scriind ecuația (1.69) pentru două temperaturi diferite T_1 și T_2 alese într-un interval îngust, în care A și E sînt constante :

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E}{RT_1}, \tag{1.70}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E}{RT_2}. \tag{1.71}$$

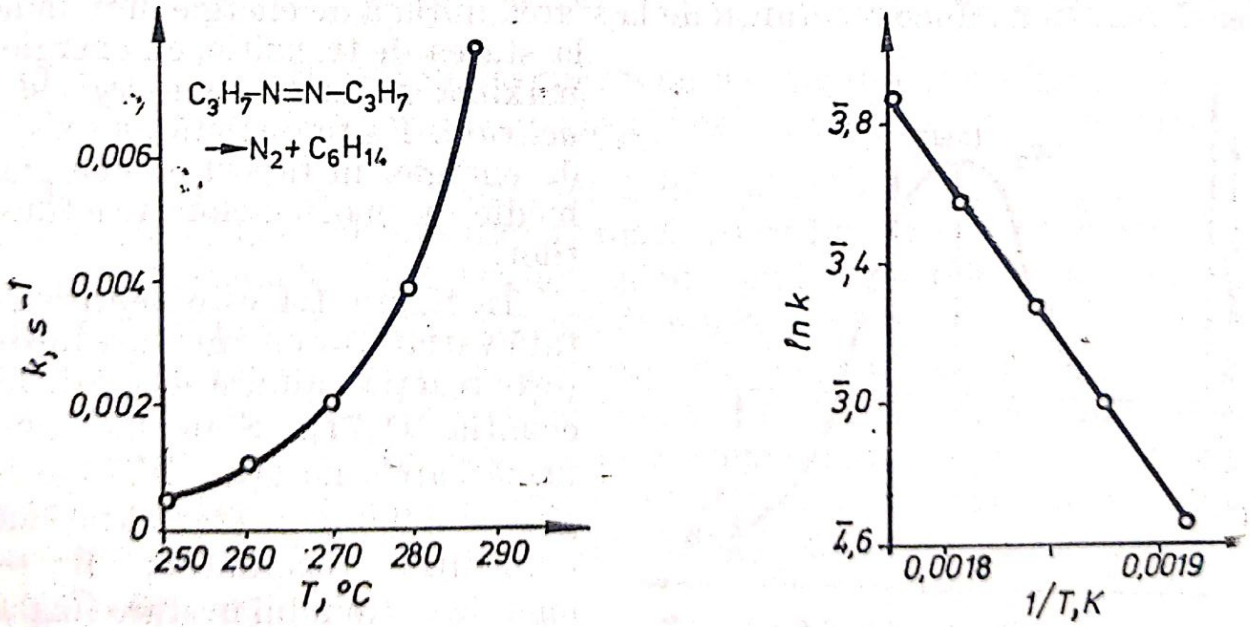


Fig. 1.3. Influența temperaturii asupra constantei de viteză exprimată prin :
a—ecuația exponențială : *b*—ecuația liniarizată.

Scanned with OKEN Scanner

Scăzînd ecuațiile (1.70) și (1.71) una din alta se obține relația :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \tag{1.72}$$

din care se scoate expresia energiei de activare :

$$E = R\,\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}\,\ln \frac{k_2}{k_1}. \tag{1.73}$$

Energia de activare. Se admite că substanțele reacționează atunci cînd moleculele lor se ciocnesc și posedă împreună o energie egală sau mai mare decît energia de activare. Teoria stării de tranziție a lui Polanyi și Eyring admite că în momentul ciocnirii, moleculele formează o configurație instabilă, deci o stare energetică maximă a sistemului, numită *complex activ* sau *stare de tranziție*. Această configurație intermediară, cu viață scurtă, este în echilibru cu reactanții și capabilă să se transforme spontan, ireversibil în produșii de reacție :

$$A + B \rightleftarrows (AB)^* \rightarrow P \tag{1.74}$$

Pentru ca moleculele substanțelor reactante să reacționeze este necesar ca ele să primească o cantitate suficientă de energie (calorică, luminoasă, electrică etc.) pentru a atinge energia maximă (bariera de energie) corespunzătoare stării de tranziție (AB)*. Energia necesară pentru a aduce reactanții de la starea inițială de energie minimă, la starea de tranziție, cu energie maximă se numește *energie de activare*. Ea reprezintă un exces de energie, în raport cu energia medie a moleculelor reactanților.

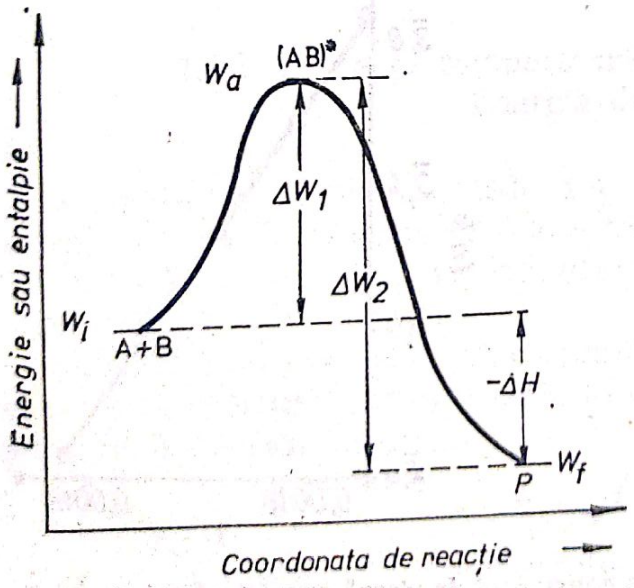


Fig. 1.4. Variația energiei în cursul reacției chimice A+B→P.

În figura 1.4 este reprezentată variația de energie care însoțește reacția chimică descrisă de ecuația (1.74). S-au introdus următoarele notații : W_i — energia sistemului în stare inițială (substanțe reactante) ; W_f — energia sistemului în stare finală (produși de reacție) ; W_a — energia complexului activ ; $\Delta W_1 =$

$= W_a - W_i$ — energia de activare a reacției directe $A + B \rightarrow P$;
$\Delta W_2 = W_a - W_f$ — energia de activare a reacției inverse $P \rightarrow A + B$;
ΔH — entalpia de reacție.

Din figura 1.3 se observă că variația entalpiei de reacție este egală cu :

$$\Delta H = \Delta W_2 - \Delta W_1, \tag{1.75}$$

sau se poate calcula din valorile energiei inițiale și finale ale sistemului :

$$\Delta H = W_f - W_i. \tag{1.76}$$

Dacă $W_i > W_f$ reacția este exotermă și este endotermă dacă $W_i < W_f$.

S-a constatat că, cu cît *bariera de energie* W_a *este mai mare, cu atît numărul de molecule care reacționează în condițiile date este mai mic*, deci *viteza de reacție este mai mică*. Pentru valori ale energiei de activare mai mici de 10 kcal/mol, reacția decurge cu viteze foarte mari. Pentru valori ale energiei de activare mai mari de 70 kcal/mol, viteza de reacție este neglijabilă.

1.3.4. Influența catalizatorului, presiunii și solventului asupra vitezei de reacție

Influența catalizatorului asupra reacției este discutată în paragraful 1.4.1, în cadrul reacțiilor catalizate în sistem omogen și eterogen.

Influența presiunii *se manifestă în special asupra reacțiilor în stare gazoasă*. Efectul presiunilor mari, de ordinul sutelor sau miilor de atmosfere devine însă sensibil și în cazul reacțiilor care decurg în stare lichidă sau solidă. Aceasta se explică prin modificarea structurii complexului activ, care determină micșorarea sau creșterea vitezei de reacție. De exemplu s-a constatat că în cazul reacțiilor de descompunere monomoleculară, creșterea presiunii micșorează viteza de reacție, deformînd complexul activ astfel încît legătura pe cale de a se rupe apare puțin alungită. Aceasta determină creșterea energiei de activare.

În cazul reacției de polimerizare a polietilenei, modificarea complexului activ sub influența presiunii determină o scădere a energiei

Scanned with OKEN Scanner

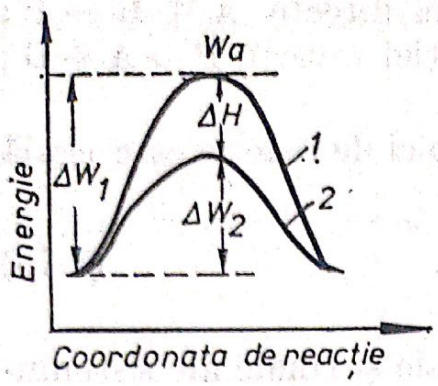


Fig. 1.5. Influența solventului asupra energiei de activare prin solvatarea complexului activ: 1—reacție în absența solventului; 2—reacție în prezența solventului.

de activare și în consecință este favorizată creșterea vitezei de reacție.

Influența solventului se manifestă de asemenea prin interacțiunea dintre reactanți și dizolvanți, care afectează energia de activare. Această influență este evidentă în datele prezentate în tabelul 1.4, și în diagrama din figura 1.5. După cum rezultă din figura 1.5. *efectul termic de solvatare al complexului activ micșorează energia de activare* și în consecință *în prezența solventului, viteza de reacție crește.*

TABELUL 1.4

Energia de activare și constanta de viteză la 50°C, pentru reacția de dimerizare a ciclobutadienei în diferiți solvenți (k, $mol^{-1} \cdot l \cdot s^{-1}$)

Solvent	*Domeniul de temperatură*	*E*, kcal/mol	$-\lg k$
Tetraclorură de carbon	0—55	17,1 ± 0,4	4,9
Etanol	0—55	16,4 ± 0,8	4,7
Nitrobenzen	0—55	15,1 ± 0,4	4,7

1.3.5. Factorii specifici care acționează în sisteme eterogene

Reacțiile chimice pot decurge în sistem omogen și în sistem eterogen. Aceste sisteme au fost definite în paragraful 1.2.

Procesele chimice care decurg în sistem eterogen sînt influențate de unii *factori specifici*, ca de exemplu *mărimea suprafeței de contact între faze, difuziunea, gradientul de cădere al concentrației, transferul caloric* etc. Ponderea fiecărui factor depinde de caracteristicile sistemului. Se pot distinge două cazuri importante: fazele implicate în reacție preexistă sau în sistem apar faze noi. În primul caz reacția are loc la suprafața de contact (interfață), se pune problema transferului de substanță și de căldură și în consecință difuziunea și transferul termic joacă un rol important. În cazul al doilea faza nou apărută sub formă de cristale sau picături rezultate prin condensare,

Scanned with OKEN Scanner

bogate în energie, mărește energia de activare a sistemului. În acest caz formarea germenilor de cristalizare sau de condensare vor juca un rol important.

Creșterea suprafeței de contact mărește viteza de reacție. Mărimea suprafeței de contact se realizează prin *măcinare*, în cazul substanțelor solide și prin *agitare puternică*, cu formare de picături foarte fine, în cazul lichidelor nemiscibile.

Difuziunea este factorul determinant în majoritatea reacțiilor care decurg în sistem eterogen. Să considerăm reacția dintre metale și un acid care decurge în sistem eterogen solid-lichid

$$Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + H_2 \qquad (1.77)$$

Reacția decurge la interfața dintre Zn și HCl, în trei etape :
1) difuziunea moleculelor reactante la interfață ;
2) reacția chimică propriu-zisă la interfață ;
3) difuziunea moleculelor produsului de reacție, $ZnCl_2$, de la suprafața de contact în soluție. Etapele *2* și *3* sînt rapide.

Difuziunea moleculelor reactante spre interfață este etapa cea mai lentă, care determină viteza de reacție.

Viteza de reacție este descrisă în acest caz, de ecuația diferențială :

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{DS}{\delta V} C = kC, \qquad (1.78)$$

în care s-a notat cu : C — concentrația reactantului care difuzează spre interfață (HCl) ; S — suprafața de contact ; δ — grosimea stratului de difuzie ; V — volumul soluției ; D — coeficientul de difuziune, care reprezintă cantitatea în grame de substanță care difuzează într-o secundă printr-o suprafață de 1 cm^2, cînd gradientul de scădere a concentrației, în direcția de difuzie este unitar.

1.4. Tipuri de reacții chimice

1.4.1. Reacții catalitice în sistem omogen și eterogen

Reacțiile catalitice decurg în prezența unor substanțe numite *catalizatori*, care prezente în sistem în cantități foarte mici, *măresc considerabil viteza de reacție*. Concentrația totală a catalizatorului

Scanned with OKEN Scanner

nu variază în timpul reacției. Reacțiile catalitice intervin în numeroase procese biologice, industriale, de degradare a materialelor plastice, de accelerare a proceselor de uscare a peliculelor de ulei etc.

Sub acțiunea unor cantități foarte mici de catalizator, vitezele reacțiilor chimice pot crește foarte mult.

Catalizatorii accelerează numai reacții chimice care sînt posibile termodinamic, deci care decurg spontan, cu scăderea energiei libere ($\Delta G < 0$). Mărimea vitezei de reacție, sub acțiunea catalizatorilor se explică prin scăderea energiei de activare a reacției chimice.

Acțiunea catalizatorilor poate fi *specifică*, extinzîndu-se asupra unei anumite clase de reacții chimice sau chiar asupra unei anumite reacții chimice. Astfel, etanolul C_2H_5OH, prin încălzire în prezență de catalizator poate suferi diferite reacții cu formarea preferențială a unui anumit produs :

$$C_2H_5OH \xrightarrow[Al_2O_3]{350^\circ C} \underset{Etilenă}{C_2H_4} + H_2O \qquad (1.79)$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow[Cu\ sau\ Ni]{200^\circ C} \underset{Acetaldehidă}{CH_3CHO} + H_2 \qquad (1.80)$$

$$2C_2H_5OH \xrightarrow[ZnO]{400^\circ C} \underset{Butadienă}{CH_2=CH-CH=CH_2} + 2H_2O + H_2 \qquad (1.81)$$

Activitatea catalizatorilor într-o reacție chimică poate fi mărită prin adăugarea unor substanțe numite *promotori*. Efectul promotor se manifestă prin *creșterea pronunțată a activității catalitice cu concentrația*, chiar pentru cantități foarte mici. În general, concentrația promotorilor nu depășește 10% din masa catalizatorului.

Un exemplu tipic de promotor este oxidul de potasiu și de aluminiu din catalizatorul de fier, folosit în sinteza amoniacului din elemente.

În reacțiile catalitice se mai remarcă efectul de accelerare pe care îl prezintă unele substanțe adăugate în amestecul de reacție. Aceste substanțe pot avea o acțiune de inhibare pentru reacțiile secundare, pot înlătura depozitele de cărbune din pori sau otrăvurile de pe suprafața catalizatorului sau pot asigura o conductibilitate termică mai bună. Prin aceste acțiuni ele favorizează desfășurarea în condiții optime a reacției catalitice.

Activitatea unui catalizator poate fi anulată de prezența unor substanțe, în cantități foarte mici, chiar în urme, numite *otrăvuri*.

Scanned with OKEN Scanner

Otrăvirea este specifică reacției și catalizatorului. De exemplu catalizatorul de fier, folosit la sinteza NH_3 este dezactivat de urmele de hidrogen sulfurat, oxigen sau bioxid de carbon.

Catalizatorii solizi trebuie să aibă o suprafață specifică mare, pentru a poseda o activitate ridicată. Pentru aceasta este necesară obținerea lor într-o formă poroasă și fin divizată, care însă, de obicei, prezintă o rezistență mecanică insuficientă. Pe acest considerent, catalizatorii solizi se depun pe *suporturi inerte, poroase și rezistente la temperaturile înalte* la care sînt conduse procesele catalitice industriale.

Reacțiile chimice pot fi *autocatalizate* de unul din produșii de reacție. De exemplu reacția de dehidroclorurare a policlorurii de vinil care are loc la degradarea termică este autocatalizată de acidul clorhidric pus în libertate :

$$-\underset{\underset{H}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-\underset{\underset{H}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}- \xrightarrow{HCl} -CH=CH-\underset{\underset{H}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}- \qquad (1.82)$$

Deseori reacțiile chimice sînt autocatalizate de unii intermediari instabili și foarte reactivi. Un exemplu tipic constituie reacția de autooxidare a hidrocarburilor, în care radicalii liberi formați prin descompunerea hidroperoxizilor catalizează reacția de oxidare.

Reacțiile catalitice decurg în sistem omogen cînd catalizatorul și reactanții constituie aceeași fază. În cataliza eterogenă, catalizatorul și reactanții formează faze diferite.

Cataliza omogenă. *Cataliza omogenă* se petrece în fază gazoasă sau în soluție și are loc conform schemelor de reacție (*1* și *2*) :

$$1)\ A + K \rightarrow AK \qquad (1.83)$$

$$AK + B \rightarrow C + K \qquad (1.84)$$

$$2)\ A + B + K \rightarrow [A\ .\ .\ B\ .\ .\ K]^* \rightarrow C + K \qquad (1.85)$$

În prima schemă se formează o combinație intermediară instabilă între catalizatorul K și unul din reactanți. Concentrația intermediarului rămîne constantă în timpul reacției. Prin reacția combinației intermediare cu celălalt reactant se formează produsul de reacție și se regenerează catalizatorul. Această schemă este întîlnită în reacțiile de hidroliză și de esterificare catalizate de acizi sau baze.

Scanned with OKEN Scanner

În schema (2) se remarcă formarea printr-o ciocnire trimoleculară a unui compus bogat în energie, de tipul complexului activ. Un asemenea mecanism este întîlnit în reacția de recombinare a atomilor liberi.

În ambele scheme creșterea vitezei de reacție sub acțiunea catalizatorului se explică prin reducerea energiei de activare a reacției (figurile 1.6 și 1.7).

Cataliza eterogenă. Cataliza eterogenă se produce în special în cazul reactanților în stare gazoasă sau lichidă, catalizatorul fiind solid. Datorită complexității fenomenului, pînă în prezent nu există o teorie unitară asupra catalizei eterogene. S-au elaborat diferite teorii, care iau în considerare factorul electronic, geometric, protonic sau steric. Aceste teorii au în vedere unele concluzii importante evidențiate de un bogat material experimental. Astfel s-a constatat că *reacția în sistem eterogen decurge pe suprafața catalizatorului și depinde de mărimea ei.* Fixarea moleculelor reactante adsorbite pe catalizator se realizează atît prin forțe van der Waals *(adsorbție fizică)*, dar mai ales prin legături chimice puternice (*chemosorbție*). În felul acesta se realizează o modificare importantă a distribuției sarcinilor electrice în moleculele reactante, care mărește activitatea chimică. Reacțiile chimice nu au loc pe toată suprafața catalizatorului ci numai pe anumite porțiuni, care constituie *zone active* pe care se produce *chemosorbția reactanților.*

Teoria electronică admite că *activitatea catalitică depinde de proprietățile electronice ale catalizatorului*, care influențează legăturile care se stabilesc prin chemosorbție cu moleculele reactante. Se consideră că între moleculele adsorbite și catalizator se formează legă-

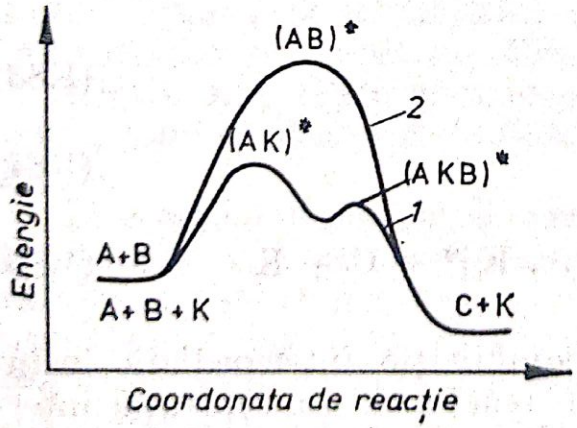


Fig. 1.6. Influența catalizatorului asupra energiei de activare:
1—reacția catalizată; 2—reacția necatalizată.

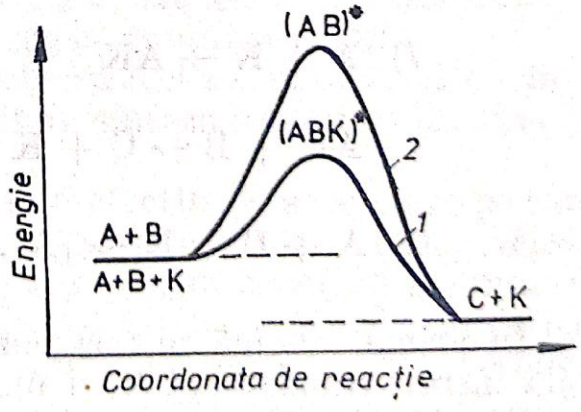


Fig. 1.7. Influența catalizatorului asupra energiei de activare în schema (2):
1—reacția catalizată; 2—reacția necatalizată.

Scanned with OKEN Scanner

turi puternice, care implică participarea electronilor mobili din rețeaua cristalină a catalizatorului. Aceștia migrează spre suprafață, unde formează cu reactanții legături asemănătoare legăturilor ionice sau covalente.

Teoria geometrică explică activitatea catalizatorului prin geometria suprafeței lui. Se admite că reacția are loc numai în anumite porțiuni ale suprafeței catalizatorului, numite *centrii activi*, în care sînt plasați *atomii activi*, cu valențe nesaturate. Acestea pot fi muchiile cristalelor, defectele rețelei cristaline etc.

Teoria protonică evidențiază rolul factorului protonic în cataliza eterogenă prin acizi și baze. Se admite că eficacitatea catalitică depinde de transferul de protoni între reactant și grupele acide sau bazice din catalizator.

Teoria stereospecifică a catalizei eterogene ia în considerare stereochimia substanțelor care participă la reacție și structura catalizatorului. Mecanismul catalizei stereospecifice, aplicat reacțiilor de polimerizare de Ziegler-Natta a condus la rezultate importante din punct de vedere teoretic și practic.

1.4.2. Reacții fotochimice și fotosensibilizate

Reacțiile fotochimice se numesc acele reacții în care *activarea moleculelor reactante se realizează prin absorbție de energie luminoasă.* Aceste reacții sînt frecvent întîlnite în natură și tehnică. De exemplu fotosinteza clorofiliană, degradarea polimerilor și decolorarea țesăturilor sub acțiunea luminii, precum și numeroase sinteze industriale decurg prin reacții fotochimice. Deși sînt cunoscute de multă vreme, mecanismul reacțiilor fotochimice nu este pe deplin elucidat.

Pentru ca o reacție fotochimică să aibă loc trebuie ca moleculele să absoarbă energie radiantă conform legii lui Grotthus și Draper. Cantitatea de substanță obținută este proporțională cu energia luminoasă absorbită. Prin absorbția de energie radiantă moleculele trec de la o stare energetică inferioară, la o stare energetică superioară. Energia absorbită determină modificări ale energiei de rotație, vibrație și electronice a moleculelor. Reacțiile fotochimice au loc numai atunci cînd molecula este excitată electronic. Tranzițiile electronice necesită energii din domeniul luminii ultraviolete și vizibile (tabelul 1.5), care sînt suficient de mari pentru a rupe cele mai multe legături chimice, cu formare de atomi sau radicali liberi.

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL 1.5

Energia radiațiilor din domeniul vizibil și ultraviolet

Lungime de undă, Å	*Energie*, kcal/mol
8 000	35,7
6 000	47,7
4 000	71,5
3 000	95,3
2 000	143,0

Conform legii echivalenței fotochimice fiecare cuantă de lumină $h\nu$ din domeniul vizibil și ultraviolet dă naștere unei reacții chimice elementare. De obicei reacția elementară primară este urmată de reacții secundare, la care participă produșii procesului primar. Reacțiile secundare decurg fără absorbția luminii. De exemplu disocierea acidului iodhidric, HI, sub acțiunea luminii cu lungimea de undă în intervalul 2 070—2 820 Å decurge conform schemei următoare :

$$HI + h\nu \rightarrow H + I \quad \textit{Proces primar — reacție fotochimică} \qquad (1.86)$$

$$\left.\begin{aligned} H + HI &\rightarrow H_2 + I \\ I + I &\rightarrow I_2 \end{aligned}\right\} \textit{Procese secundare} \qquad \begin{matrix}(1.87)\\(1.88)\end{matrix}$$

Se numește *randament fotochimic* sau *randament cuantic* și se notează cu Φ, raportul dintre numărul de molecule transformate și numărul de fotoni absorbiți. Se observă că randamentul cuantic al reacției de disociere a HI este egal cu 2.

Pentru cele mai multe procese fotochimice valoarea lui Φ este de ordinul unităților sau este subunitară. În cazul reacțiilor fotochimice înlănțuite valoarea lui Φ este supraunitară, depășind cu mult unitatea. De exemplu randamentul cuantic al reacției fotochimice înlănțuite de sinteză a HCl este de ordinul 10^5.

Viteza unei reacții fotochimice, adică numărul de molecule care reacționează în unitatea de timp este egală cu produsul dintre randamentul cuantic și numărul de cuante absorbite în unitatea de timp.

Reacții fotosensibilizate. Cînd energia fotonului nu este suficientă pentru a disocia molecula excitată electronic, excesul de energie poate fi furnizat prin ciocnirea cu o altă moleculă bogată în energie. Dacă energia transferată noii molecule este suficientă pentru a produce excitarea electronică, atunci este posibil ca să aibă loc disocierea. Un asemenea proces alcătuit dintr-o succesiune de reacții chi-

Scanned with OKEN Scanner

mice elementare se numește reacție fotosensibilizată și decurge după următoarea schemă :

$$AB + h\nu \rightarrow AB^* \tag{1.89}$$

Excitarea electronică a substanței fotosensibilizatoare AB.

$$AB^* + CD \rightarrow AB + CD^* \tag{1.90}$$

Transferarea energiei acumulate de substanța fotosensibilizatoare moleculei de substanță CD.

$$CD^* \rightarrow C + D \tag{1.91}$$

Disocierea moleculei de substanță CD.

Un exemplu tipic prezintă descompunerea acidului oxalic, fotosensibilizată de sărurile de uranil. Ionul uranil UO_2^{2+} absoarbe radiațiile cu lungimea de undă cuprinsă în intervalul 2 500—4 500 Å, trecînd în stare excitată. Excesul de energie acumulat este transferat moleculei de acid oxalic, determinînd disocierea ei. Randamentul cuantic al reacției este 0,5. Reacțiile decurg după următoarea schemă :

$$UO_2^{2+} + h\nu \rightarrow (UO_2^{2+})^* \tag{1.92}$$

$$(UO_2^{2+})^* + \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \rightarrow UO_2^{2+} + \left(\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \right)^* \tag{1.93}$$

$$\left(\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \right)^* \rightarrow CO_2 + CO + H_2O \tag{1.94}$$

1.4.3. Reacții înlănțuite

Reacțiile înlănțuite sînt compuse dintr-o *succesiune de reacții elementare, care decurg prin intermediul atomilor liberi sau radicalilor liberi. Atomii liberi și radicalii liberi* se caracterizează din punct de

vedere structural prin *prezența în învelișul electronic a unui orbital parțial ocupat cu un singur electron (impar)* care le imprimă o instabilitate chimică foarte mare. În consecință, atomii liberi și radicalii liberi sînt extrem de reactivi și nu pot exista decît un timp foarte scurt. Ei tind să participe la reacții rapide, în care să elimine excesul de energie și să se transforme în substanțe mai stabile.

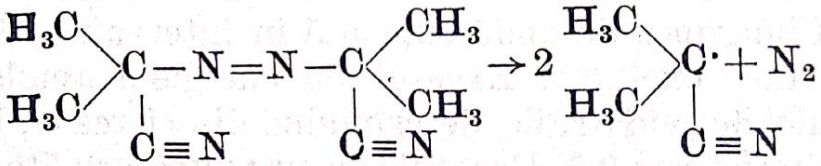
Atomii și radicalii liberi se formează prin trei tipuri principale de reacții.

1. Reacții de descompunere termică. La temperaturi suficient de înalte, energia termică absorbită este suficient de mare pentru a produce desfacerea homolitică a unei legături covalente mai slabe, astfel încît fiecare atom să păstreze unul din electronii legăturii.

De exemplu la disocierea termică a moleculelor biatomice se formează atomi liberi :

$$:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{I}}:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{I}}: \rightarrow 2:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{I}}\cdot \qquad (1.95)$$

iar la disocierea moleculelor poliatomice se formează radicali liberi :



$$\underset{\alpha,\alpha'\text{-Diizobutironitril}}{\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!\underset{\underset{C\equiv N}{|}}{C}-N=N-\underset{\underset{C\equiv N}{|}}{C}\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}} \rightarrow 2\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!\underset{\underset{C\equiv N}{|}}{C}\cdot + N_2 \qquad (1.96)$$

2. Reacții de descompunere fotochimică. În condiții bine precizate (paragraful 1.4.2) moleculele care au absorbit o cuantă de lumină se descompun în atomi sau radicali liberi.

3. Iradierea substanțelor chimice cu neutroni, raze alfa sau raze X.

Reacțiile înlănțuite prezintă unele *particularități comune* :

1) Reacțiile decurg prin intermediul centrilor activi, care sînt atomi liberi sau radicali liberi cu reactivitate mare.

2) Reacțiile înlănțuite decurg în trei etape : inițierea, creșterea sau propagarea și terminarea lanțului de reacții.

Inițierea constă în formarea centrilor activi prin una din metodele discutate. Inițierea *necesită energie mare de activare*, deci decurge cu *viteză de reacție mică*. Reacția de inițiere este endotermă.

Creșterea lanțului de reacții constă dintr-o succesiune de reacții elementare în care se propagă caracterul promotor, de centru activ. Reacțiile de creștere sînt *exoterme*. Ele necesită *energie mică de activare deci decurg cu viteză mare de reacție. Lanțul* de *reacții poate fi*

drept sau ramificat. În lanțul drept în fiecare reacție elementară se formează un singur radical liber care propagă lanțul mai departe. Propagarea în lanț drept este reprezentată schematic în figura 1.8.

În lanțurile ramificate, în unele reacții elementare se formează doi radicali liberi. Dintre aceștia unul continuă propagarea lanțului principal, iar celălalt inițiază un nou lanț de reacții, determinînd o ramificare. Schematic, reacțiile în lanț ramificat sînt prezentate în figura 1.9.

Terminarea lanțului de reacție constă în dispariția caracterului de centru activ. *Terminarea lanțului de reacții poate avea loc prin efect de perete și prin recombinare.* Prin efect de perete se înțelege dezactivarea centrilor activi prin transferarea excesului de energie, suprafeței solide a peretelui vasului în care are loc reacția.

Recombinarea atomilor sau radicalilor liberi poate decurge prin ciocniri bimoleculare sau trimoleculare. Radicalii și atomii cu dimensiuni mari se recombină prin ciocniri bimoleculare. Atomii cu dimensiuni mici se recombină prin ciocniri trimoleculare în prezența unui agent inert A, căruia îi cedează surplusul de energie. Reacțiile de terminare decurg cu viteză mare, necesitînd o energie mică de activare.

Pentru exemplificarea reacțiilor înlănțuite în lanț drept, considerăm reacția de sinteză a acidului clorhidric din elemente, care decurge după schema următoare :

Reacția : $H_2 + Cl_2 = 2HCl\cdot$ (1.97)

Inițierea: $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$; $\Delta H = +59{,}7$ kcal/mol. (1.98)

Propagarea: $Cl\cdot + H_2 \rightarrow HCl + H\cdot$; $\Delta H = 1$ kcal/mol, (1.99)

$H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot$; $\Delta H = -44{,}5$ kcal/mol. (1.100)

Fig. 1.8. Propagarea în lanț drept.

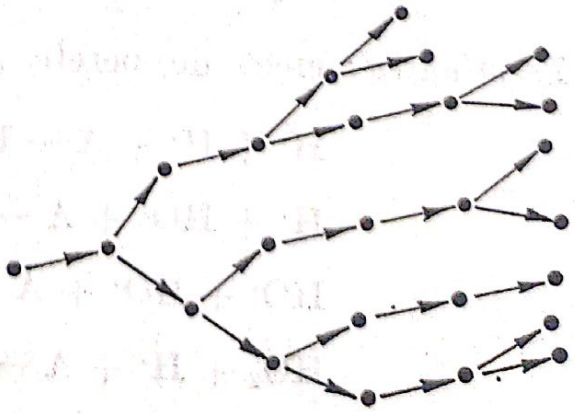


Fig. 1.9. Propagarea în lanț ramificat.

Scanned with OKEN Scanner

Terminarea prin efect de perete și recombinare:

$$H^{\cdot} + H^{\cdot} + A \rightarrow H_2 + A \qquad (1.101)$$

$$Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot} + A \rightarrow Cl_2 + A \qquad (1.102)$$

$$Cl^{\cdot} + H^{\cdot} + A \rightarrow HCl + A \qquad (1.103)$$

Seria reacțiilor (1.99) și (1.100) se continuă în lanț. În fiecare reacție elementară se formează un singur centru activ, care continuă lanțul.

Deoarece efectele termice ale reacțiilor de propagare sînt predominante, temperatura sistemului crește și are loc accelerarea termică a reacției. Din acest motiv reacția poate să se termine prin explozie.

Reacția de ardere a hidrogenului în oxigen decurge în lanț ramificat conform schemei următoare:

Reacția: $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ (1.104)

Inițierea: termică, prin încălzirea amestecului de hidrogen și oxigen într-un punct cu o scînteie sau flacără.

$$H_2 + O_2 \rightarrow 2\,HO^{\cdot}; \qquad \Delta H = +\,20 \text{ kcal/mol.} \qquad (1.105)$$

$$H_2 + O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + H^{\cdot} \qquad (1.106)$$

Propagarea: $HO^{\cdot} + H_2 \rightarrow H_2O + H^{\cdot}$; $\Delta H = -\,12$ kcal/mol, (1.107)

$$H^{\cdot} + O_2 \rightarrow HO^{\cdot} + O^{\cdot}; \qquad \Delta H = 14 \text{ kcal/mol.} \qquad (1.108)$$

$$O^{\cdot} + H_2 \rightarrow HO^{\cdot} + H^{\cdot}; \qquad \Delta H = -\,1 \text{ kcal/mol.} \qquad (1.109)$$

$$H^{\cdot} + O_2 \rightarrow {}^{\cdot}O_2H \qquad (1.110)$$

$${}^{\cdot}O_2H + H_2 \rightarrow H_2O + {}^{\cdot}OH \qquad (1.111)$$

Terminarea: efect de perete și recombinare.

$$H^{\cdot} + H^{\cdot} + A \rightarrow H_2 + A \qquad (1.112)$$

$$H^{\cdot} + HO^{\cdot} + A \rightarrow H_2O + A \qquad (1.113)$$

$$HO^{\cdot} + HO^{\cdot} + A \rightarrow H_2O_2 + A \qquad (1.114)$$

$$HO_2^{\cdot} + H^{\cdot} + A \rightarrow H_2O_2 + A \qquad (1.115)$$

Scanned with OKEN Scanner

Se obsrvă că reacția de propagare are puncte de ramificație a lanțului (1.108, 1.109). *Datorită ramificării, viteza de reacție crește brusc și reacția se poate transforma într-o explozie.*

Reacțiile înlănțuite ramificate sînt caracteristice proceselor de ardere a substanțelor. Examinarea lor prezintă un larg interes pentru reglarea arderii eficiente a combustibililor în focare, pentru arderea optimă a motoarelor cu ardere internă, pentru sudura autogenă.

3) O caracteristică a reacțiilor înlănțuite reprezintă lungimea mare a lanțului cinetic. De exemplu lanțul cinetic la sinteza acidului clorhidric atinge lungimea de 10^5—10^6 reacții elementare. Prin lungimea lanțului cinetic se înțelege numărul de molecule de substanțe reactante transformate în urma unei singure reacții de inițiere.

La reacțiile înlănțuite ramificate, probabilitatea de întrerupere a lanțului de reacție β este micșorată de probabilitatea mare de ramificare ρ și în consecință va fi afectată lungimea medie a lanțului (l) :

$$l = \frac{1}{\beta - \rho}. \qquad (1.116)$$

Viteza de reacție, v definită ca numărul de molecule transformate în unitatea de timp poate fi exprimată de relația :

$$v = \frac{v_i}{\beta - \rho}; \quad v_i \text{ este viteza reacției de inițiere.} \qquad (1.117)$$

Pentru valori $\rho = \beta$, viteza devine infinită și reacția se termină printr-o explozie. La declanșarea exploziei contribuie și exotermicitatea reacțiilor de propagare a lanțului, care dacă nu este transmisă rapid mediului, mărește temperatura sistemului, determinînd accelerarea termică a reacției.

Explozia este determinată de compoziția amestecului de reacție, de temperatură și presiune. În figura 1.10 sînt prezentate limitele de explozie ale amestecului $H_2 + 1/2\,O_2$. Se observă că amestecul respectiv, la temperatura de 500°C, la care viteza reacției începe să fie apreciabilă nu explodează decît dacă presiunea este mai mare decît 3—4 mm Hg sau mai mică, decît 25 mm Hg. În afara acestor limite reacția decurge liniștit, fără a se autoaccelera.

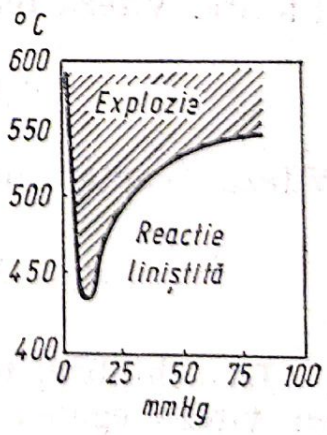


Fig. 1.10. Limitele de explozie în reacția de ardere a hidrogenului.

Scanned with OKEN Scanner

Limitele de compoziţie între care are loc explozia într-un amestec pentru presiune şi temperatură dată se numesc limite de inflamabilitate.

4) *Reacţiile înlănţuite sînt sensibile la acţiunea unor substanţe inhibitoare* capabile să consume centrii activi şi să oprească reacţiile elementare de propagare a lanţului. Acţiunea lor decurge conform reacţiei :

$$\underset{\substack{\text{Radical}\\\text{liber}}}{R^{\cdot}} + \underset{\substack{\text{Molecula}\\\text{de inhibitor}}}{Inh\,H} = RH + \underset{\substack{\text{Radical}\\\text{stabilizat}}}{Inh} \qquad (1.118)$$

1.5. Echilibrul chimic

1.5.1. Legea acţiunii maselor

Reacţiile chimice sînt procese dinamice care se desfăşoară în timp. Reacţiile ireversibile decurg într-un singur sens pînă la consumarea totală a reactanţilor, care reacţionează în proporţii stoechiometrice. Reacţiile reversibile decurg în ambele sensuri, fără consumarea totală a reactanţilor, deoarece sistemul atinge starea de stabilitate totală care corespunde echilibrului chimic dinamic. Aceasta se realizează între reactanţi şi produşi şi se reprezintă schematic prin semnul de reversibilitate ($\rightleftarrows$).

Fie reacţia de echilibru reprezentată prin ecuaţia generală :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots + \nu_i' A_i'. \qquad (1.119)$$

În sistem se desfăşoară simultan două reacţii opuse cu viteze diferite. Viteza reacţiei directe este :

$$v_1 = k_1 C_{A_1}^{\nu_1} C_{A_2}^{\nu_2} \ldots C_{A_i}^{\nu_i}, \text{ sau } v_1 = k_1 \prod_i (C_{A_i})^{\nu_i}, \qquad (1.120)$$

Viteza reacţiei inverse este :

$$v_2 = k_2 C_{A_1'}^{\nu_1'} C_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots C_{A_i'}^{\nu_i'}, \text{ sau } v_2 = k_2 \prod_{i'} (C_{A_i'})^{\nu_i'}. \qquad (1.121)$$

La echilibru, reacţia nu încetează, ci decurge în ambele sensuri cu viteze egale :

$$k_1 \prod_i (C_{A_i})^{\nu_i} = k_2 \prod_{i'} (C_{A_i'})^{\nu_i'}. \qquad (1.122)$$

Scanned with OKEN Scanner

Separînd constantele de viteză rezultă expresia :

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\prod_{i'} (C_{A_{i'}})^{\nu'_i}}{\prod_{i''} (C_{A_i})^{\nu_i}}, \qquad (1.123)$$

care descrie *legea acțiunii maselor*. Această lege stabilită de Guldberg și Waage prin considerații cinetice reprezintă *expresia cantitativă a legii echilibrelor chimice.*

Raportul constantelor de viteză pentru reacția inversă și directă, notat prin K este tot o constantă denumită constanta de echilibru, care depinde de temperatură. În relația (1.123) C_{A_i} corespunde concentrațiilor molare ale substanțelor participante la echilibru.

În sistemele omogene pentru soluții ideale și gaze ideale, constanta de echilibru este definită în funcție de modul de exprimare al concentrațiilor la echilibru, de una din următoarele relații :

— pentru compoziția exprimată în concentrații molare se aplică relația (1.123) ;

—pentru compoziția de echilibru exprimată în fracții molare x se aplică relația :

$$K_x = \frac{\prod_{i'} (x_{A_{i'}})^{\nu'_i}}{\prod_{i} (x_{A_i})^{\nu_i}}, \qquad (1.124)$$

în care

$$x_1 = \frac{n_{A_1}}{\sum_i n_{A_i}}; \; n, \text{ reprezintă număr de moli ;} \qquad (1.125)$$

— pentru compoziția de echilibru a substanțelor în stare gazoasă, exprimată în presiuni parțiale p se aplică relația :

$$K_p = \frac{\prod_{i'} (p_{A_{i'}})^{\nu'_i}}{\prod_{i} (p_{A_i})^{\nu_i}}. \qquad (1.126)$$

Scanned with OKEN Scanner

În relaţiile (1.123—1.126) se introduc concentraţiile de echilibru, definite în condiţii de temperatură şi de presiune dată.

Pentru reacţiile de echilibru în gaze, care decurg cu variaţia numărului de moli $\Delta\nu \neq 0$, există următoarele relaţii de legătură între K_c, K_n, K_x şi K_p:

$$K_p = K_x \cdot P^{\Delta\nu} = K_c(RT)^{\Delta\nu} = K_n\left(\frac{P}{n}\right)^{\Delta\nu}, \tag{1.127}$$

$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta\nu} = K_n V^{-\Delta\nu}, \tag{1.128}$$

în care:

$$\Delta\nu = \sum_{i'} \nu_i' - \sum_i \nu_i, \tag{1.129}$$

iar n este numărul total de moli la echilibru.

S-au notat cu: P — presiunea totală a amestecului gazos la echilibru; V — volumul total al gazelor la echilibru; R — constanta universală a gazelor; T — temperatura termodinamică; K_n — constanta de echilibru exprimată în număr de moli.

În reacţiile de echilibru în gaze care decurg cu $\Delta\nu = 0$, constanta de echilibru are aceeaşi valoare, indiferent de modul de exprimare al concentraţiilor:

$$K_c = K_n = K_x = K_p \tag{1.130}$$

Din relaţiile de mai sus rezultă că pentru reacţiile de echilibru în gaze care decurg cu variaţia numărului de moli, constanta de echilibru depinde de temperatură şi de presiune.

Pentru sistemele eterogene care conţin o fază gazoasă mixtă în contact cu faze condensate pure, legea acţiunii maselor este exprimată prin relaţia:

$$K_c = \frac{\prod_{i'} (C^g_{A_i'})^{\nu_i'}}{\prod_i (C^g_{A_i})^{\nu_i}}, \tag{1.131}$$

în care $C^g_{A_i}$ reprezintă concentraţia molară a componenţilor gazoşi din sistem.

Prin înlocuirea concentraţiilor molare cu număr de moli, fracţii molare sau presiuni parţiale se obţin expresii similare ale constantelor de echilibru în sistem eterogen.

Scanned with OKEN Scanner

Un exemplu de echilibru chimic eterogen este descompunerea termică a carbonatului de calciu, care decurge conform ecuației :

$$CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO\ (s) + CO_2(g) \qquad (1.132)$$

Aplicînd legea acțiunii maselor rezultă :

$$K_p = p_{CO_2}. \qquad (1.133)$$

Datorită volatilității mici a componenților solizi, presiunea parțială a bioxidului de carbon, p_{CO_2}, se confundă practic cu presiunea gazoasă totală. Presiunea bioxidului de carbon în echilibru cu cele două faze solide la o temperatură dată este constantă și se numește *presiune de descompunere*. Temperatura la care presiunea de descompunere este egală cu o atmosferă este numită convențional, *temperatură de descompunere*.

Pentru orice sistem chimic omogen sau eterogen se poate determina constanta de echilibru din date termodinamice, aplicînd relația :

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}, \qquad (1.134)$$

în care s-a notat cu : ΔG° — variația entalpiei libere ; R — constanta universală a gazelor ; T — temperatura termodinamică.

1.5.2. Deplasarea echilibrului chimic

Conform *principiului* Le Chatelier, *dacă se modifică unul din factorii care condiționează sistemul chimic* (concentrație, temperatură, presiune), *echilibrul chimic se va deplasa în sensul care se opune modificării* produse.

Creșterea concentrației uneia din componentele sistemului în echilibru determină deplasarea echilibrului în sensul consumării ei. De exemplu în cazul reacției de esterificare a acidului acetic (CH_3COOH) cu alcool etilic (C_2H_5OH), care decurge conform ecuației :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O \qquad (1.135)$$

echilibrul se stabilește la o conversie de aproximativ 66%. Mărind concentrația acidului sau alcoolului, sau micșorînd concentrația produșilor de reacție prin îndepărtarea continuă a esterului sau apei din mediul de reacție, randamentul va crește.

Scanned with OKEN Scanner

Influența presiunii asupra deplasării echilibrului chimic prezintă interes pentru reacțiile care decurg *în stare gazoasă*, cu variația numărului de moli a substanțelor participante. Creșterea presiunii determină deplasarea echilibrului chimic în sensul formării substanțelor care ocupă volumul cel mai mic.

De exemplu în reacția de formare a trioxidului de sulf, SO_3:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3\,;\ \Delta H^\circ = -11{,}75 \text{ kcal/mol.} \qquad (1.136)$$

creșterea presiunii determină mărirea randamentului, datorită deplasării echilibrului spre dreapta, sensul de formare a substanței care ocupă un volum mai mic.

În reacția de descompunere a apei în elemente:

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2,\ \Delta H^\circ = +68{,}3 \text{ kcal/mol,} \qquad (1.137)$$

creșterea presiunii defavorizează randamentul, datorită deplasării echilibrului spre stînga, sensul de formare a substanței cu volum mai mic.

Influența temperaturii. Conform principiului lui Le Chatelier *creșterea temperaturii determină deplasarea echilibrului chimic în sensul formării combinației endoterme.* Scăderea temperaturii favorizează reacția exotermă. De exemplu, în cazul reacției (1.137) creșterea temperaturii deplasează echilibrul de la stînga la dreapta. Pentru ca reacția să decurgă în sensul formării apei din elemente este necesar să se micșoreze temperatura sistemului.

Efectul presiunii și temperaturii asupra echilibrului chimic se manifestă prin modificarea constantei de echilibru. Cu cît valoarea K este mai mare, cu atît reacția este mai deplasată spre dreapta.

Pentru condiții izoterme, efectul presiunii asupra echilibrului chimic poate fi calculat din relația:

$$\frac{d\ln K_x}{dP} = -\frac{\Delta V}{RT}, \qquad (1.138)$$

în care: ΔV este schimbarea de volum determinată de reacție, adică diferența dintre volumul sistemului final și inițial, iar P presiunea sistemului.

Se observă că dacă $\Delta V > 0$, derivata din membrul 1 al ecuației este negativă și K_x scade cînd presiunea crește. Deci reacția directă va fi dezavantajată. Dacă $\Delta V < 0$, situația este inversă. Pentru $\Delta V = 0$, K_x nu depinde de presiune.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru condiţii izobare, efectul temperaturii asupra echilibrului chimic poate fi calculat cu relaţia lui v a n ' t H o f f :

$$\frac{\mathrm{d} \ln K_p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \tag{1.139}$$

Pentru reacţii endoterme, dacă variaţia entalpiei $\Delta H > 0$, derivata din membru 1 al ecuaţiei este pozitivă şi K_p creşte cu temperatura. Pentru $\Delta H < 0$, situaţia este inversă. Pentru $\Delta H = 0$, temperatura nu influenţează echilibrul chimic.

1.6. Noţiuni generale de electrochimie

Procesele electrochimice se referă la transformările reciproce între energia chimică şi energia electrică. Astfel, unele reacţii chimice pun în libertate o anumită cantitate de electricitate (cazul fenomenelor din elementele galvanice), deci energia chimică a fost transformată în energie electrică. Alteori, curentul electric străbate soluţia unui compus chimic şi are loc descompunerea acestuia (electroliză); energia electrică s-a transformat în energie chimică. Deoarece aceste procese presupun deplasarea sarcinilor electrice ne referim mai întîi la proprietatea comună a corpurilor — conductibilitatea electrică.

1.6.1. Conductoare electrice

Mecanismul prin care sînt transportate sarcinile printr-un conductor electric este determinat de tipul de legătură ce există între particulele sale materiale. Se consideră trei categorii de conductoare electrice :

— **Conductoare electronice**, *sau de ordinul întîi*, care sînt *străbătute de un curent de electroni*. Această grupă cuprinde metalele, aliajele, grafitul şi unele combinaţii (sulfuri, carburi, oxizi metalici etc.). *Transportul electricităţii* la aceşti conductori este *asigurat de saltul electronilor delocalizaţi din benzile de valenţă, pe benzile de conducţie din reţeaua cristalină* şi nu are loc nici un transport de materie sau o transformare chimică.

— **Conductoare ionice**, *sau de ordinul doi*, la care *transportul sarcinilor electrice se face prin deplasarea ionilor*, deci presupune un *transport de materie*, însoţit de cele mai multe ori, de reacţii chimice.

Scanned with OKEN Scanner

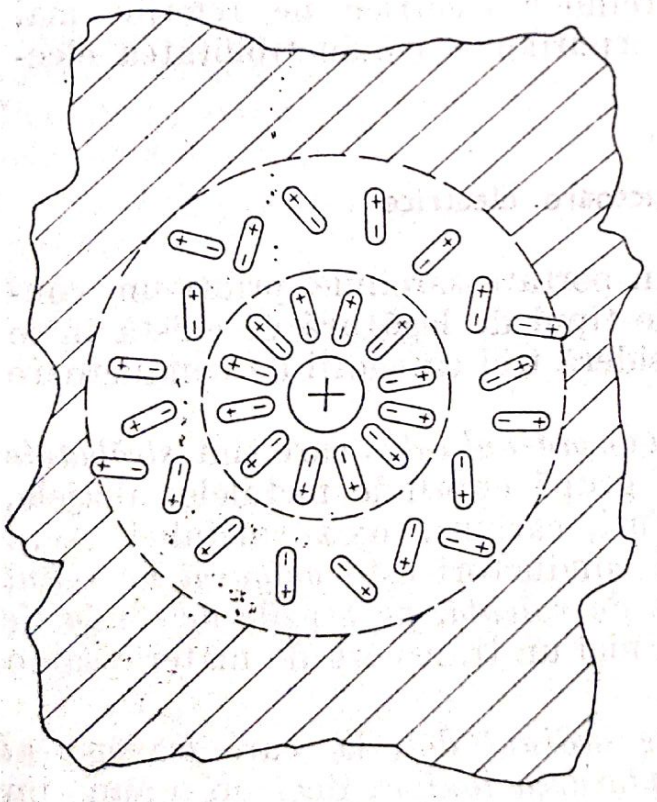
În această categorie intră toate sărurile metalice în stare solidă, topită sau în soluție, acizii și bazele, precum și un număr mare de săruri organice.

— **Conductoare mixte** *care conduc curentul parțial după mecanismul electronic și parțial după cel ionic.* Este cazul modificației β a sulfurii de argint (Ag_2S) care conduce curentul în proporție de 20% electronic și 80% ionic.

Conductorii ionici au o conductibilitate electrică de 10^6 ori mai mică decît cei electronici. Ei se mai numesc și *electroliți*. Unele substanțe conțin ioni chiar în stare pură (NaCl, KCl, Na_2SO_4 etc.) și se numesc *electroliți adevărați*. Altele, care sînt formate din molecule și nu din ioni sînt neelectroliți în stare pură, dar la dizolvarea în apă pot genera ioni și se numesc *electroliți virtuali sau potențiali*.

1.6.2. Disocierea electrolitică

Disocierea electrolitică (ionizarea) este fenomenul de *descompunere a unui electrolit în ioni*. Ea nu este legată de existența unui cîmp electric. Labilizarea legăturilor dintre ionii unui *electrolit adevărat* se poate realiza prin încălzire (în cazul topiturilor) sau prin interacțiunea ionilor din cristal cu moleculele polare ale unui solvent.



Figl 1.11. Schema ionului hidratat.

La introducerea în apă a unui cristal ionic va avea loc o orientare a dipolilor apei în cîmpul electric creat de ion în jurul său, astfel încît capătul dipolului de semn contrar sarcinii ionului va fi situat spre ion. Se va forma un prim strat de molecule de apă în jurul ionului (fig. 1.11).

Un al doilea strat de molecule de apă nu va mai fi ordonat, deoarece acțiunea cîmpului creat de ion este foarte slabă în această zonă. Urmează masa lichidului neinfluențată de prezența ionului.

În cristal ionul vibrează doar în jurul unei poziții de echilibru; în noua situație el cîștigă o

Scanned with OKEN Scanner

libertate de deplasare, asemănătoare cu cea a moleculelor de apă, va fi rupt din reţea şi se va forma un „ion hidratat".

În cazul *electroliţilor potenţiali*, apariţia ionilor în soluţie se datoreşte unor reacţii de protonare, care se încheie tot cu formarea ionilor solvataţi. Astfel :

$$HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^- \qquad (1.140)$$

Prin disociere rezultă un număr egal de ioni pozitivi şi negativi astfel încît soluţia rămîne neutră din punct de vedere electric :

$$Na^+Cl^- \rightleftarrows Na^+ + Cl^- \qquad (1.141)$$

Numai o parte din moleculele dizolvate se desfac în ioni. Disocierea unei substanţe poate fi exprimată cantitativ prin *gradul de disociere* (α), care reprezintă raportul dintre numărul de molecule disociate (N') şi numărul total de molecule din soluţie (N) :

$$\alpha = \frac{N'}{N}. \qquad (1.142)$$

Gradul de disociere depinde de natura şi concentraţia electrolitului şi de natura solventului. Mărimea sa va determina conductibilitatea soluţiei sau a topiturii.

După gradul de disociere în apă electroliţii se împart în :

— *Electroliţi tari* care sînt disociaţi în soluţie normală ($1N$) peste 50% ($\alpha > 0{,}5$) ; din această grupă fac parte acizii minerali puternici, hidroxizii alcalini şi majoritatea sărurilor minerale ;

— *electroliţi slabi* care la aceeaşi concentraţie sînt disociaţi sub 1% ($\alpha < 0{,}01$) ; din această grupă fac parte acizii minerali slabi, majoritatea acizilor organici şi unele săruri minerale ($(CN)_2Hg$, Cl_2Hg_2 etc.).

În concepţia modernă, valorile lui α sînt considerate *reale* numai pentru *electroliţii slabi* şi cei *intermediari* ; pentru *electroliţii tari*, aceste valori sînt *aparente*, deoarece ei sînt consideraţi complet disociaţi la orice concentraţie. Gradul de disociere observat se datoreşte acţiunii interionice, care influenţează variaţia conductibilităţii soluţiei, astfel încît electrolitul se comportă ca şi cînd ar fi disociat parţial.

Scanned with OKEN Scanner

1.6.3. Conductibilitatea electroliților

Conductibilitatea electroliților este de natură ionică și deci *depinde* de *valența, mobilitatea și concentrația ionilor în soluție.*

În absența unui cîmp electric exterior ionii din soluție au o mișcare dezordonată, toate direcțiile de deplasare fiind echivalente. Introducînd două plăci metalice (electrozi) într-un conductor ionic și aplicînd o diferență de potențial între ele, mișcarea ionilor devine ordonată spre cei doi electrozi. Deplasarea ionilor sub acțiunea curentului electric poartă numele de *migrare.* Ea constituie baza conductibilității electrice a soluțiilor de electroliți. Ionii pozitivi (ionii metalici, ionii H^+ și ionii NH_4^+) migrează spre *catod* (electrodul negativ) și se numesc *cationi*, iar cei negativi (ionii metaloizilor, radicalii acizi și ionul OH^-) se deplasează spre *anod* (electrodul pozitiv) și se numesc *anioni.*

Mobilitatea ionilor este diferită; ea crește cu creșterea razei ionului, deoarece la sarcini egale ale ionului învelișul de hidratare este mai mare la ionii cu rază mai mică. Totuși, valorile mobilității ionice sînt de același ordin de mărime (tabelul 1.6). Excepție fac ionii

TABELUL 1.6

Mobilitățile unor ioni în soluții apoase la 18°C, ($cm^2V^{-1}s^{-1}10^5$)

Cation	*Mobilitate*	*Cation*	*Mobilitate*	*Anion*	*Mobilitate*	*Anion*	*Mobilitate*
H^+	325	Zn^{2+}	48	OH^-	176	NO_3^-	64
Li^+	35	Cd^{2+}	49	F^-	48	CO_3^{2-}	72
Na^+	24	Al^{3+}	41	Cl^-	68	CH_3COO^-	36
K^+	67	Pb^{2+}	70	Br^-	70	PO_4^{3-}	49
Cs^+	71	Cr^{3+}	47	I^-	69	ClO_3^-	57
NH_4^+	68	Mn^{2+}	46	MnO_4^-	55	ClO_4^-	67
Cu^{2+}	44	Fe^{2+}	47	SO_4^{2-}	71	BrO_3^-	48
Ag^+	56	Fe^{3+}	63	SCN^-	59	IO_3^-	35
Mg^{2+}	48	Co^{2+}	45	CrO_4^{2-}	74	IO_4^-	49
Ca^{2+}	54	Ni^{2+}	46	$Cr_2O_7^{2-}$	47	$S_2O_8^{2-}$	72

de hidrogen și ionii de hidroxil, care au mobilități mult mai mari; această comportare se datorește unui mecanism special de conducere a curentului electric de către acești ioni.

Analog conductorilor electronici se poate aplica și electroliților *legea* lui O h m, care definește proporționalitatea dintre curentul ce

Scanned with OKEN Scanner

traversează conductorul (I) şi diferenţa de potenţial aplicată la extremităţile lui (U):

$$U = I \cdot R, \tag{1.143}$$

unde R este rezistenţa conductorului. În cazul soluţiilor ionice această mărime este variabilă din cauza proceselor ce au loc la electrozi. Pentru a realiza o stare staţionară se utilizează la determinarea acestei mărimi un curent alternativ ale cărui efecte de electroliză sînt nule. În aceste condiţii rezistenţa conductorului ionic va fi direct proporţională cu lungimea coloanei de lichid cuprinsă între cei doi electrozi (l) şi invers proporţională cu secţiunea coloanei (S):

$$R = \rho \frac{l}{s} \cdot \tag{1.144}$$

Factorul de proporţionalitate (ρ) este *rezistenţa specifică* sau *rezistivitatea conductorului*. Mărimea inversă a rezistivităţii, caracterizează uşurinţa cu care conductorul este străbătut de un curent şi se numeşte conductibilitate specifică sau *conductivitate* (λ);

$$\lambda = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \cdot \tag{1.145}$$

Conductivitatea reprezintă *cantitatea de electricitate care traversează, într-o secundă, o secţiune a electrolitului egală cu 1 cm², pe o lungime de 1 cm, cînd diferenţa de potenţial aplicată este de 1 Volt.* Ea depinde de concentraţia ionilor şi de toţi factorii de care depinde şi mobilitatea lor: temperatură, presiune, natura solventului.

Conductivitatea este mult influenţată de concentraţia soluţiei (fig. 1.12); ea creşte cu creşterea concentraţiei, atinge o valoare maximă, după care scade din nou la creşterea acesteia. Poziţia maximului depinde de temperatură şi de natura electro-

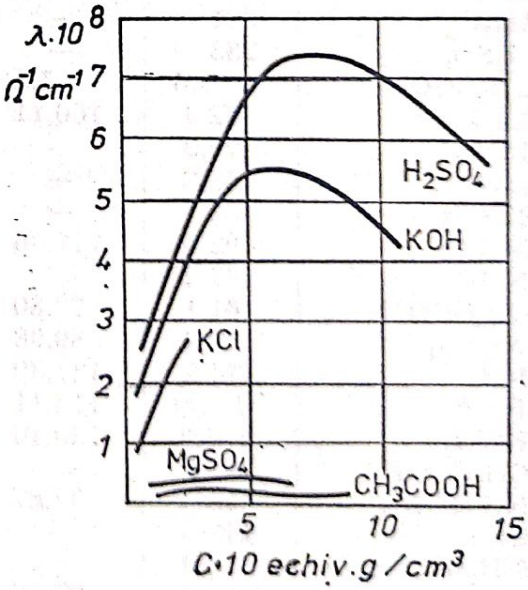


Fig. 1.12. Variaţia conductivităţii cu concentraţia, pentru unele soluţii apoase de electrolit.

Scanned with OKEN Scanner

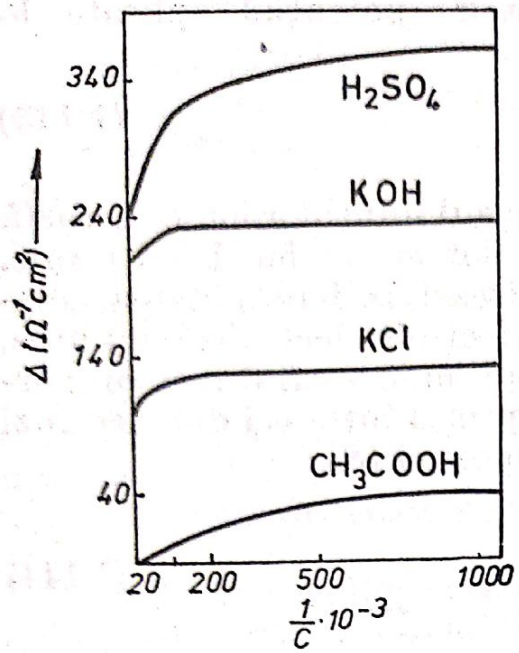


Fig. 1.13. Variația conductivității echivalente cu diluția la 18°C.

TABELUL 1.7.

Conductivitățile echivalente (Ω^{-1} cm^2) ale unor soluții de electroliți 0,1 N la 18°C și 25°C

Electrolitul	*Temperatura*	
	18°C	25°C
HCl	351	392,32
HNO_3	301	—
H_2SO_4	233	—
CH_3COOH	4,6	5,2
LiCl	82,4	100,11
$LiNO_3$	79,2	—
Li_2SO_4	68,2	—
NaOH	183	—
NaCl	92,0	111,06
$NaNO_3$	87,2	—
CH_3COONa	61,1	72,80
Na_2SO_4	78,4	89,98
KBr	114,2	131,39
KI	114,0	113,11
KNO_3	104,8	120,40
CH_3COOK	83,8	—
$K_4Fe(CN)_6$	53	97,87
CsCl	113,5	—
NH_4OH	3,3	—
$MgCl_2$	83,4	97,10
$MgSO_4$	49,7	—
$CaCl_2$	88,2	108,47
$LaCl_3$	—	99,1

litului. Această comportare se explică prin faptul că la început numărul de ioni crește proporțional cu concentrația și atracțiile interionice sînt slabe; cu cît concentrația crește, atracțiile ionice sînt din ce în ce mai puternice și deși numărul total de ioni crește, numărul ionilor activi scade și deci se micșorează conductivitatea soluției. Ținînd cont de această dependență, pentru a compara conductivitățile diferiților electroliți trebuie să ne referim la soluții de concentrații echivalente. Astfel s-a introdus mărimea *conductivității echivalente* (Λ') *care reprezintă puterea conductoare a tuturor ionilor activi, rezultați prin disocierea unui echivalent-gram de electrolit, dizolvat într-un volum V de solvent.* Ea va fi definită de relațiile:

$$\Lambda = \lambda V \text{ sau } \Lambda = \frac{\lambda}{C}, \quad (1.146)$$

unde C este concentrație soluției $C = \frac{1}{V}$.

În tabelul 1.7 sînt prezentate valorile conductivității-echivalente pentru cîțiva electroliți.

Conductivitatea echivalentă crește cu diluția (figura 1.13) și tinde spre o valoare maximă limită în soluții de diluție infinită, valoare ce poartă numele de *conductivitate echivalentă limită* (Λ_0). Această valoare este caracteristică fiecărui electrolit, pentru o temperatură dată.

Raportul $f = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ se numește *raport de conductivitate* și reprezintă un parametru de apreciere a tăriei electroliților. În cazul electroliților slabi raportul de conductivitate este similar cu gradul de disociere (α).

1.6.4. Efectele curentului electric în electroliți

Un conductor ionic străbătut de un curent electric poate fi supus unor modificări chimice. Se consideră o celulă de electroliză (*1*) ce conține o soluție de electrolit, în care au fost cufundate două plăci metalice (*2* și *3*), legate la o sursă exterioară de curent (*4*) prin intermediul unei rezistențe variabile (*5*). Caracteristicile curentului sînt măsurate de ampermetrul (*6*) și voltmetrul (*7*) montate în circuit (figura 1.14).

Prin introducerea plăcilor metalice în conductorul ionic obținem interfețe cu proprietăți deosebite, numite electrozi. Placa legată la polul pozitiv al sursei se numește *anod*, iar cea legată la polul negativ *catod*. La aplicarea unei diferențe de potențial între cei doi electrozi ionii migrează spre polii de semn contrar.

Interfața metal-soluție este sediul unor reacții de transfer de sarcină și anume : *acceptarea de electroni de la anioni* la *electrodul pozitiv și cedarea de electroni cationilor de către electrodul negativ.*

Reacțiile care implică participarea ionilor și electronilor se numesc *reacții electrochimice.* Ele pot fi *reacții de acceptare* de electroni, adică de *reducere* :

$$H^+ + e \rightarrow H \qquad (1.147)$$

$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ (descărcarea metalului la catod)

sau *reacții de cedare* de electroni, deci de *oxidare* :

$$Cl^- \rightarrow Cl + e \qquad (1.148)$$

$Cu \rightarrow Cu^{2+} - 2e$ (dizolvarea anodică a metalului)

$$2OH^- \rightarrow O + H_2O + 2e$$

Reacțiile electrochimice sau cum se mai numesc *procesele de electrod* sînt

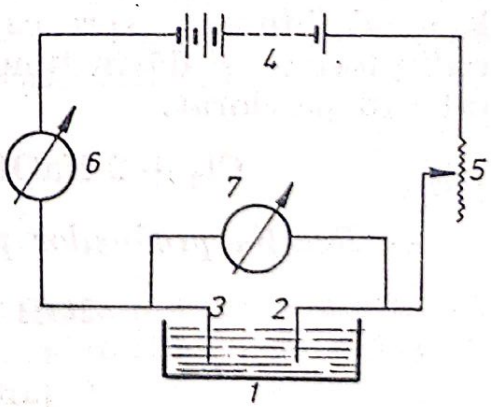


Fig. 1.14. Schema unui dispozitiv de electroliză.

deci *fenomene de oxidare și reducere care apar simultan, dar separat la suprafața de separare metal-electrolit.*

Numărul de electroni transferați anodului va fi egal cu numărul de electroni cedați ionilor la catod și astfel soluția rămîne neutră din punct de vedere electric.

Electronii pot fi uneori primiți sau cedați de ioni sau de substanțe neutre, care nu participă la transportul curentului electric prin soluție, dar care se găsesc la suprafața metalului (dizolvarea anodică a metalului etc.).

Reacțiile pur electrochimice menționate se numesc *reacții primare de electrod* iar produșii rezultați în urma decurgerii lor se numesc *produși primari* ai reacției de electrod. De cele mai multe ori apar interacțiuni între produșii de electroliză, electrolit și solvent, numite reacții secundare. Astfel de reacții secundare pot fi :

— *Dimerizarea produșilor primari:*

$$2H \rightarrow H_2$$
$$2Cl \rightarrow Cl_2 \qquad (1.149)$$

— *Descompunerea produșilor de electroliză;* la electroliza acetatului de sodiu, radicalul acetat format la anod se descompune cu formare de etan și bioxid de carbon :

$$2CH_3COO^{\cdot} \rightarrow C_2H_6 + 2CO_2 \qquad (1.150)$$

— *Includerea atomului metalic în rețeaua cristalină* în cazul unei depuneri metalice pe catod.

— *Reacționarea produșilor primari între ei.* De exemplu, la electroliza soluției de clorură de sodiu fără diafragmă, clorul degajat la anod difuzează spre catod, acționează asupra hidroxidului de sodiu format și dă în funcție de condițiile de lucru hipoclorit, clorat sau perclorat.

$$Cl_2 + 2\,NaOH \rightarrow NaClO + NaCl + H_2O \qquad (1.151)$$

— *Reacția produșilor primari cu materialul electrodului:*

$$2OH^- - 2e \rightarrow O + H_2O$$
$$C\ (anod) + O \rightarrow CO \qquad (1.152)$$
$$CO + O \rightarrow CO_2$$

Scanned with OKEN Scanner

— *Acțiunea produșilor de electroliză asupra electrolitului.* De exemplu, la electroliza unei soluții de acid azotic, acesta este redus de către hidrogenul degajat la catod :

$$4H_2 + HNO_3 \rightarrow NH_3 + 3H_2O \qquad (1.153)$$

Reacțiile secundare uneori sînt nedorite dar de multe ori au importante aplicații industriale.

Procesul de descompunere permanentă a unui electrolit sub acțiunea curentului electric poartă numele de electroliză. Ea are loc în punctele de discontinuitate, la contactul conductorului ionic cu cel electronic. Pentru a menține în permanență o diferență de potențial constantă între electrozi, aceștia trebuie alimentați de la o sursă de curent, plasată în circuitul exterior.

În regim staționar trebuie să existe continuitate între curentul ionic și cel electronic. Cantitatea de electricitate transportată de electroni este egală cu aceea transportată de ioni în soluție. Sarcinile electrice din soluție sînt atașate de particule materiale, deci la electroliză va fi transportată concomitent și o cantitate de substanță precis determinată ; există deci o legătură strînsă între curentul consumat și cantitatea de electrolit descompusă. Această dependență este redată de *legile* lui F a r a d a y (legile cantitative ale electrolizei) după cum urmează :

— Cantitatea de substanță (m) ce se transformă la electrod în reacția primară este proporțională cu intensitatea curentului (I) și cu timpul (t) în care are loc trecerea sarcinilor prin interfață (durata electrolizei) :

$$m = K \cdot I \cdot t = K \cdot Q, \qquad (1.154)$$

unde : $Q = I \cdot t$ este cantitatea de electricitate care a traversat electrolitului ; K — echivalentul electrochimic, reprezintă cantitatea de electrolit descompusă de unitatea de cantitate de electricitate :

$$K = \frac{m}{Q} = \frac{m}{It}. \qquad (1.155)$$

— Pentru a descompune un echivalent gram din orice substanță este necesar să treacă prin electrolit aceeași cantitate de electricitate (un F a r a d a y).

$$1\,F = 96\,500 \text{ coulombi} = 26{,}8 \text{ amperi-oră}. \qquad (1.156)$$

Scanned with OKEN Scanner

Ținînd cont de acest postulat, putem exprima echivalentul electrochimic prin relația :

$$K = \frac{A}{zF}, \tag{1.157}$$

unde A este masa atomică sau moleculară a elementului, respectiv a compusului chimic ce se descompune : z — numărul de electroni ce se schimbă de către fiecare particulă.

Legile lui F a r a d a y sînt cu totul generale ; anomaliile care apar, în multe cazuri se datoresc reacțiilor secundare. De exemplu, depunerea catodică a zincului este însoțită de descărcarea concomitentă a ionilor de hidrogen ; proporționalitatea din relația (1.154) se aplică pentru suma celor două reacții elecrochimice paralele. Pentru aceasta este necesară introducerea noțiunii de *randament de curent*, adică fracțiunea de curent folosită util în electroliză. Randamentul de curent (R_c) poate fi exprimat în două moduri :

— raportul dintre cantitatea de curent ce trebuie utilizată teoretic (Q_t) conform legii lui F a r a d a y și cantitatea de curent practic folosită (Q_p) în electroliză, adică :

$$R_c = \frac{Q_t}{Q_p}; \tag{1.158}$$

— raportul dintre cantitatea de produs practic obținută (m_p) și cantitatea de produs care ar trebui obținută conform legii lui F a r a d a y (m_t), pentru aceeași cantitate de curent :

$$R_c = \frac{m_p}{m_t}. \tag{1.159}$$

Randamentul de curent are valoare subunitară ($R_c \leqslant 1$) și de obicei se exprimă în procente.

Celulele de electroliză la care randamentul este de 100 %, adică în care electroliza decurge după o singură reacție primară și fără reacții secundare se numesc coulometre sau voltametre. Ele pot servi la determinarea exactă, pe baza legilor lui F a r a d a y a cantității de electricitate ce trece prin circuitul, în care au fost înseriate.

Scanned with OKEN Scanner

1.6.5. Electrod. Potențial de electrod

Sistemul format dintr-un metal, M (conductor electronic) în contact cu un electrolit (conductor ionic) este denumit *electrod* și se notează :

M/Soluție de electrolit.

Cele două faze ale electrodului conțin particule încărcate, mobile : ioni și electroni. În urma rearanjării acestora la interfața metal/soluție, prin trecerea lor dintr-o parte în cealaltă, cele două faze se încarcă cu sarcini egale și de semn contrar, regiunea de interfață rămînînd în ansamblu neutră din punct de vedere electric ; astfel ia naștere un strat format din sarcinile electrice de pe suprafața metalului și din ionii de semn contrar existenți în soluție, în imediata vecinătate a suprafeței de separare, denumit *strat dublu electrochimic* (figura 1.15).

Cauzele care contribuie la formarea stratului dublu la interfața metal/soluție pot fi :

— Electronii în mișcarea lor cvasi-liberă în rețeaua metalică pot ajunge la o distanță, care se află cu o rază atomică mai spre exterior decît centrele pozitive ale atomilor-ioni ; deci apare o aglomerare de electroni la suprafața metalului.

— Ionii rețelei metalice aflați la interfață se hidratează, legătura cu ceilalți ioni se slăbește, se desprind de pe metal și trec în stratul de lichid imediat vecin (ionizarea metalului), iar pe suprafața metalului rămîne un exces de sarcini negative. Concomitent are loc și procesul invers de descărcare a ionilor din soluție pe suprafața metalului (descărcarea ionilor) :

$$M^+e + nH_2O \underset{\text{Descărcare}}{\overset{\text{Ionizare}}{\rightleftharpoons}} M^+(nH_2O) + e \qquad (1.160)$$

— Moleculele polare de apă din imediata apropiere a suprafeței se orientează cu polul de semn contrar spre suprafața metalică încărcată cu sarcini electrice, formînd un strat de dipoli.

— Unii anioni, care prezintă o hidratare slabă sînt absorbiți specific la suprafața metalului, pierzînd parțial învelișul lor de hidratare.

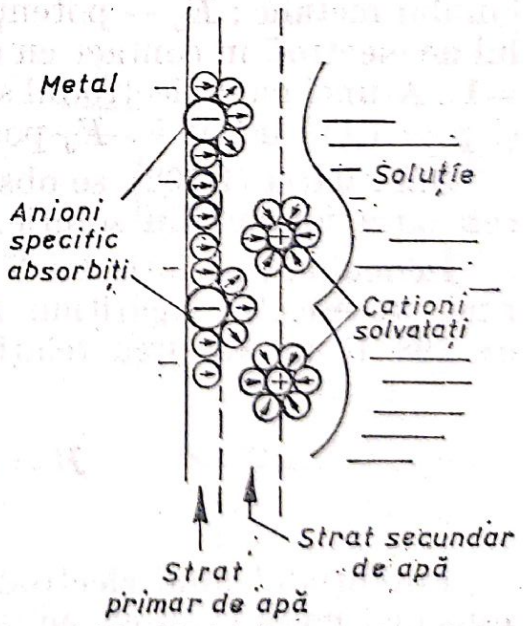


Fig. 1.15. Modelul stratului dublu electrochimic.

—Metalele nobile introduse într-o soluție care conține o substanță capabilă să accepte electroni (*Ox*) și alta capabilă să cedeze electroni (*Red*) permit transferul electronilor prin interfața metal-soluție conform reacției :

$$Ox + ze \rightleftarrows Red. \tag{1.161}$$

Asupra ionilor și dipolilor din soluție acționează forțele de natură electrostatică, exercitate de sarcinile de semn contrar de pe suprafața metalului, care tind să le distribuie uniform sub forma unui condensator plan, precum și agitarea termică a particulelor, care tinde să le distribuie uniform în soluție. Ca rezultat al însumării acestor acțiuni, se creează o distribuție a ionilor de așa manieră încît concentrația ionilor de semn contrar cu sarcina suprafeței metalului crește pe măsură ce ne apropiem de interfață.

Între metalul încărcat cu sarcini de un anumit semn și soluția ce conține ioni de semn contrar ia naștere o diferență de potențial, care a primit denumirea de potențial de electrod (E). Valoarea sa este dată de *relația* lui N e r n s t :

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a, \tag{1.162}$$

unde : R este constanta gazelor (8,316 volți. coulombi) ; a — activitatea (concentrația) ionilor din soluție (ioni.gram/l) ; Z — valența ionului metalic ; E_0 — potențialul normal de electrod, adică potențialul de electrod în contact cu o soluție normală a ionilor metalici ($a = 1$). Atunci cînd electrodul se găsește în condiții standard ($T = 298$ K și $p = 1$ at) mărimea E_0 poartă numele de *potențial standard*.

Din relația (1.162) se observă că potențialul este funcție de concentrația ionilor din soluție.

Înlocuind în relația lui N e r n s t constantele cu valorile lor, operînd trecerea la logaritmii zecimali, se obține pentru temperatura de 298 K următoarea relație :

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{z} \lg a. \tag{1.163}$$

Potențialul unui electrod este cu atît mai pozitiv cu cît metalul este mai nobil și cu cît activitatea ionilor metalici în soluție este mai mare, deci caracterul oxidant al sistemului este mai accentuat. Cu

Scanned with OKEN Scanner

cît potențialul este mai negativ cu atît sistemul are tendința mai pronunțată de a trece din formă redusă în formă oxidată, indiferent că aceasta implică formarea cationilor, descărcarea anionilor sau reacții redox.

Măsurarea directă a valorii potențialului unui electrod nu este posibilă. Se poate determina numai valoarea relativă a potențialului față de un *electrod de referință* sau *de comparație*, care are un potențial constant și cunoscut. S-a ales, convențional ca *potențial zero*, *potențialul normal al electrodului de hidrogen*, care constă dintr-o plăcuță de platin platinat, saturată cu hidrogen gazos la presiunea de o atmosferă și cufundată într-o soluție normală de ioni de hidrogen (fig. 1.16). Aceasta corespunde următorului lanț electrochimic :

$$Pt(H_2, p = 1at)/H_3O^+,\ a = 1.$$

Electrodul al cărui potențial vrem să-l determinăm se cuplează cu un electrod normal de hidrogen prin intermediul unui sifon electrolitic, care permite trecerea ionilor fără amestecarea electroliților. Se obține o pilă electrică a cărei tensiune la borne reprezintă potențialul electrodului considerat.

Valorile potențialelor standard astfel determinate sînt trecute în seria tensiunilor sau a potențialelor normale. Aceasta exprimă ordinea în care metalele sînt capabile să se elimine din soluție unul pe celălalt (tabelul 1.8). Toate metalele cu potențial standard negativ deslocuiesc ionul H^+ dintr-o soluție de acid 1 N, trecînd sub formă ionică ; deci ele sînt atacate de acizi. Metalele cu potențialele pozitive nu dau această reacție.

Electrodul de hidrogen este foarte greu de preparat și de menținut ; de aceea, în practică se folosesc electrozi de comparație mai comozi și care au un potențial constant și bine definit : electrodul de calomel, electrodul de clorură de argint, electrodul de sulfat de mercur etc.

În tabelul 1.9 sînt prezentate lanțurile electrochimice și valorile potențialelor unor electrozi de comparație mai frecvent utilizați în determinări.

Un electrod este reversibil termodinamic atunci cînd starea de echilibru

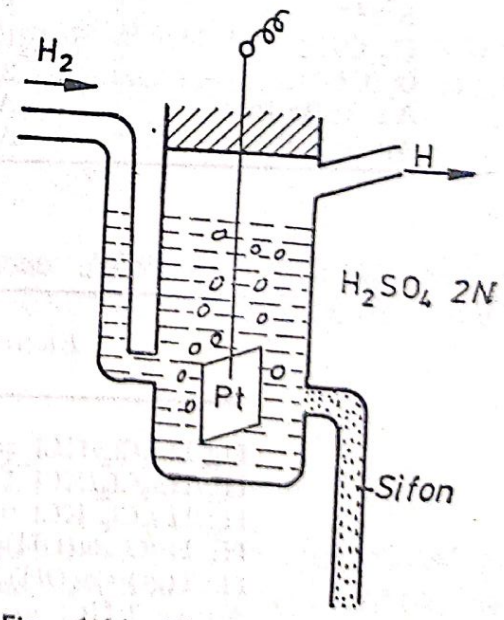


Fig. 1.16. Electrodul normal de hidrogen.

TABELUL 1.8

Seria potențialelor standard de electrod la 25°C

Electrod	Proces de electrod	E°, V
Li/Li^+	$Li \rightarrow Li^+ + e$	− 3,024
Rb/Rb^+	$Rb \rightarrow Rb^+ + e$	− 2,925
K/K^+	$K \rightarrow K^+ + e$	− 2,924
Na/Na^+	$Na \rightarrow Na^+ + e$	− 2,714
Ca/Ca^{2+}	$Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2e$	− 2,700
Mg/Mg^{2+}	$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$	− 1,866 (18°)
Al/Al^{3+}	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$	− 1,690
Mn/Mn^{2+}	$Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2e$	− 1,000
Zn/Zn^{2+}	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$	− 0,761
Fe/Fe^{2+}	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	− 0,441
Cd/Cd^{2+}	$Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e$	− 0,402
Tl/Tl^+	$Tl \rightarrow Tl^+ + e$	− 0,338
Co/Co^{2+}	$Co \rightarrow Co^{2+} + 2e$	− 0,283
Ni/Ni^{2+}	$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e$	− 0,236
Sn/Sn^{2+}	$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e$	− 0,140
Pb/Pb^{2+}	$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e$	0,126
H_2/H^+	$^1/_2H_2 \rightarrow H^+ + e$	0,00
Sb/Sb^{3+}	$Sb \rightarrow Sb^{3+} + 3e$	+ 0,200
Bi/Bi^{3+}	$Bi \rightarrow Bi^{3+} + 3e$	+ 0,260
Cu/Cu^{2+}	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$	+ 0,340
Te/Te^{4+}	$Te \rightarrow Te^{4+} + 4e$	+ 0,568
I_2/I^-	$^1/_2I_2 + e \rightarrow I^-$	+ 0,536
Hg/Hg_2^{2+}	$2Hg \rightarrow Hg_2^{2+} + 2e$	+ 0,798
Ag/Ag^+	$Ag \rightarrow Ag^+ + e$	+ 0,799
Br_2/Br^-	$^1/_2Br_2 + e \rightarrow Br^-$	+ 1,066
Cl_2/Cl^-	$^1/_2Cl_2 + e \rightarrow Cl^-$	+ 1,358
Au/Au^{3+}	$Au \rightarrow Au^{3+} + 3e$	+ 1,360
F_2/F^-	$^1/_2F_2 + e \rightarrow F^-$	+ 2,850
S/S^{2-}	$S + 2e \rightarrow S^{2-}$	+ 0,480
H_2/OH^-	$^1/_2H_2 + OH^- \rightarrow H_2O + e$	0,828
O_2/OH^-	$2\ OH^- \rightarrow {}^1/_2O_2 + H_2O + 2e$	0,401
$Ag/AgBr/Br^-$	$Ag + Br^- \rightarrow AgBr + e$	+ 0,0711
$Ag/AgI/I^-$	$Ag + I^- \rightarrow AgI + e$	+ 0,152

TABELUL 1.9

Potențialele unor electrozi de comparație (25°C)

Electrod	Potențial, V (față de electrodul normal de hidrogen)
$Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ *sat*	+ 0,2444
$Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ 1 *N*	+ 0,2801
$Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ 0,1 *N*	+ 0,3337
$Hg/HgO/Ba(OH)_2$ *sat.*	+ 0,1462
$Hg/HgO/Ca(OH)_2$ *sat.*	+ 0,1923
$Ag/AgCl/HCl$, $a_{HCl} = 1$	+ 0,2224
$Hg/HgSO_4/H_2SO_4$, $a_{H_2SO_4} = 1$	+ 0,6156

Scanned with OKEN Scanner

între metal și soluția în care este cufundat poate fi atinsă în orice stadiu. Se cunosc mai multe tipuri de electrozi reversibili.

Electrozii reversibili în raport cu cationul sînt formați dintr-un metal cufundat în soluția ionilor săi :

$$Ag/AgNO_3 \text{ sau } Ag/Ag^{+} ; \; Cu/CuSO_4 \text{ sau } Cu/Cu^{+2}.$$

În aceeași grupă intră electrodul de hidrogen într-o soluție acidă :

$$Pt(H_2p = 1at)/H_2SO_4 \text{ sau } H_2/H^{+}.$$

Electrozii reversibili în raport cu anionul constau dintr-un metal cufundat într-o sare a sa insolubilă și în contact cu soluția unei sări avînd anionul comun cu sarea insolubilă, de exemplu :

$$Ag/AgCl/KCl ; \; Hg/Hg_2Cl_2/KCl ; \; Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4.$$

Acești electrozi se comportă ca și cum ar fi reversibili în raport cu anionul comun (Cl^- sau SO_4^{2-}), au potențiale stabile și se folosesc în calitate de electrozi de comparație. În această categorie sînt grupați electrozii formați dintr-o placă de platin platinat, saturată cu un gaz și cufundată în soluția ce conține ionii gazului respectiv :

$$Cl_2/KCl \text{ sau } Cl_2/Cl^- ; \; O_2/KOH \text{ sau } O_2/OH^-.$$

Electrozii de oxido-reducere sînt constituiți dintr-un metal inatacabil (platin sau aur), cufundat într-o soluție care conține un sistem oxido-reducător :

$$Pt/Fe^{2+}/Fe^{3+} \quad Pt/Sn^{2+}/Sn^{4+}.$$

Atît donorul cît și acceptorul de electroni se află în soluție ; electrodul metalic joacă rolul de simplu conductor, schimbul de electroni realizîndu-se prin intermediul lui.

1.6.6. Pile electrice

Pilele electrice sînt *dispozitive în care energia chimică este transformată în energie electrică*, formate din două conductoare electronice (metale) reunite prin unul sau mai multe conductoare ionice (soluții de electrolit). Se mai numesc și elemente galvanice.

Scanned with OKEN Scanner

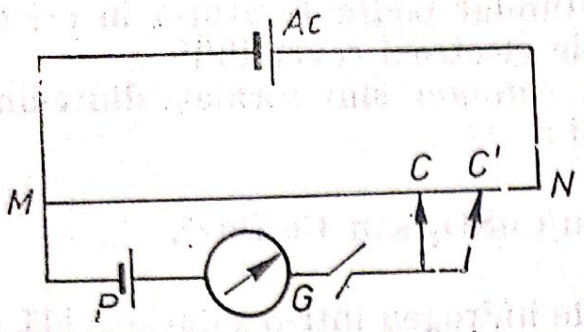


Fig. 1.17. Determinarea tensiunii eletromotoare prin metoda compensației (opoziției).

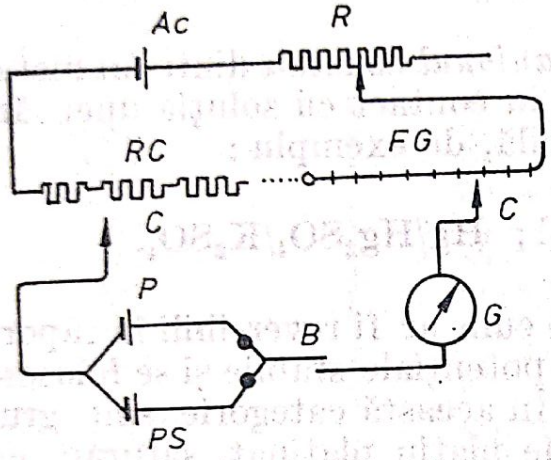


Fig. 1.18. Schema de principiu a unui potențiometru compensator: *RC* — rezistență calibrată; *R* — rezistență reglabilă; *G*—galvanometru; *P*—pila de determinat; *PS*—pilă etalon; *B*—întrerupător; *C* — cursor; *Ac* — acumulator; *FG*—fir glisor.

Diferența dintre potențialele metalelor (electrozilor), cînd circuitul este deschis, reprezintă *tensiunea electromotoare a pilei*:

$$T = E_+ - E_-. \qquad (1.164)$$

Tensiunea electromotoare a pilelor electrice nu poate fi măsurată cu un voltmetru obișnuit, deoarece apar erori mari, datorită pe de o parte rezistenței interioare mici a voltmetrului în comparație cu rezistența interioară a pilei iar pe de altă parte trecerii, în timpul determinării a unui curent prin elementul galvanic, care polarizează electrozii. Se utilizează *metoda compensației* sau *opoziției* al cărui montaj schematic este prezentat în figura 1.17. Printr-un fir metalic calibrat și omogen, de mare rezistență (MN), un acumulator (Ac) menține o diferență de potențial (T_{Ac}) cunoscută. Pila de măsurat (P) este legată cu un pol la firul de rezistență mare, iar cu celălalt la un galvanometru (G) și în continuare la un cursor mobil (C), astfel ca propria tensiune electromotoare să se opună tensiunii acumulatorului (se montează în opoziție, adică polul de același semn al pilei la polul de același semn al acumulatorului). Cu ajutorul cursorului se caută o poziție pentru care galvanometrul nu mai indică trecerea curentului electric; în această poziție tensiunea electromotoare a pilei (T_p) este echilibrată de căderea de potențial debitată de acumulator pe rezistența MC, proporțională cu lungimea firului. Se pot scrie deci următoarele proporții:

$$\frac{T_{Ac}}{MN} = \frac{T_p}{MC}, \quad \text{de unde} \quad T_p = T_{AC}\frac{MC}{MN}. \qquad (1.165)$$

În practică, tensiunea electromotoare se măsoară cu ajutorul unor potențiometre, care indică direct valoarea acesteia (fig. 1.18).

Scanned with OKEN Scanner

Se compară tensiunea pilei cu o tensiune etalon debitată de o pilă a cărei tensiune este constantă în timp și cunoscută, prin intermediul unor rezistențe calibrate, alimentate de un acumulator.

În ultimul timp se utilizează aparate mai comode, voltmetrele electronice, care au o precizie satisfăcătoare și permit măsurarea continuă a tensiunii. Se introduce tensiunea de măsurat în circuitul de grilă al unei triode; modificîndu-se prin aceasta potențialul grilei, se modifică și curentul anodic. Prin etalonare, galvanometrul care măsoară acest curent poate indica direct valoarea tensiunii electromotoare.

În pilă, la cei doi electrozi au loc reacții eterogene de oxido-reducere; la polul negativ are loc reacția de oxidare (anod), iar la polul pozitiv are loc reacția de reducere (catod), adică invers ca la electroliză.

Din punct de vedere al reversibilității între energia chimică implicată în reacție și energia electrică generată, *pilele electrice* se împart în *reversibile și ireversibile.*

Pilele reversibile *revin la starea inițială, cînd sînt străbătute de un curent puțin superior celui debitat de pilă și în sens opus lui.* Un exemplu de pilă reversibilă este *pila* Daniel-Iacobi cu următorul lanț electrochimic:

$$(-)\ Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu(+).$$

Pila este formată dintr-un electrod de zinc, cufundat într-o soluție de sulfat de zinc și un electrod de cupru imersat în sulfat de cupru, ambele soluții de concentrație 1 *N* și despărțite printr-o diafragmă poroasă.

Reacțiile de electrod, generatoare de curent, sînt:

la anod: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e$

la catod: $Cu^{2+} + 2\,e \rightarrow Cu$ (1.166)

reacția totală:

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu \qquad (1.167)$$

Tensiunea electromotoare a *pilei* Daniel-Iacobi este de 1,092 V.

În pilele reversibile *reacția chimică începe atunci cînd se închide circuitul exterior.*

Scanned with OKEN Scanner

Tot în grupa pilelor reversibile intră *pilele cu gaz*; de exemplu, pila oxigen-hidrogen :

$$(-)\ Pt(H_2)/\ \text{soluţie acidă sau alcalină}\ /Pt(O_2)\ (+)$$

La 25°C şi presiunea atmosferică, tensiunea electromotoare a acestei pile este de 1,2 volţi.

O *pilă reversibilă de oxido-reducere* este formată din doi electrozi redox, legaţi între ei printr-un conductor ionic. De exemplu :

$$(-)Pt/FeSO_4/K_2SO_4/KMnO_4/Pt(+)$$

Pilele de concentraţie dau o tensiune electromotoare fără o transformare chimică, *pe baza unui transport de materie* din soluţia mai concentrată la cea diluată. O astfel de pilă este formată din doi electrozi metalici identici, introduşi în soluţii ale aceleiaşi sări însă la concentraţii diferite şi separate printr-un perete poros sau legate printr-un sifon electrolitic :

$$(+)\ Ag/AgNO_3 1N/AgNO_3 0{,}001\,N/Ag(-).$$

Tensiunea debitată de această pilă este însă mică.

Pilele ireversibile *nu revin la starea iniţială cînd sînt străbătute de un curent exterior în sens invers.* Un exemplu este *pila* Volta, formată din lanţul electrochimic :

$$(-)\ Zn/H_2SO_4/Cu\ (+)$$

Cînd pila debitează curent zincul se dizolvă şi pe cupru se descarcă hidrogen :

la anod: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e$ (1.168)

la catod: $2\ H^+ + 2\ e \rightarrow H_2$

reacţia totală este :

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2 \qquad (1.169)$$

În pilele ireversibile *reacţia electrochimică are loc spontan, fără închiderea circuitului electric,* numai la contactul electrozilor cu soluţia.

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea practică a unei pile este determinată de caracteristicile sale electrice : tensiunea electromotoare, rezistența interioară, capacitatea pilelor (cantitatea de electricitate care poate fi dată de pile în anumite condiții), autodescărcarea pilelor. Se folosesc pile capabile să dea capacități și tensiuni mai ridicate, să fie transportabile ușor și să fie confecționate din materiale cît mai ieftine.

Pila L é c l a n c h é (cu depolarizant MnO_2) are anod de zinc și catod de cărbune, iar ca electrolit, o soluție de clorură de amoniu și clorură de zinc, fixată într-o pastă absorbantă :

$$(-)\ Zn/ZnCl_2 \cdot NH_4Cl/C \cdot MnO_2\ (+)$$

Bioxidul de mangan (MnO_2) servește ca depolarizant catodic și este tasat bine în jurul barei de grafit (C).

Această pilă are o tensiune electromotoare de 1,5 volți.

Pilele de combustie sînt sisteme electrochimice care produc oxidarea unui combustibil și conversia directă a unei fracțiuni importante de căldură în energie electrică. Printre cei mai obișnuiți combustibili sînt hidrogenul, alcoolul metilic (CH_3OH), hidrazina (N_2H_4), hidrocarburile, oxidul de carbon (CO) iar ca oxidant oxigenul pur sau aerul atmosferic. Cea mai studiată și mai răspîndită este pila hidrogen-oxigen, în care au loc reacțiile invers ca la electroliza apei :

$$\begin{aligned} (+)\ & 2\,H_2 \rightarrow 4\,H^+ + 4\,e \\ (-)\ & O_2 + 4\,H^+ + 4\,e \rightarrow 2\,H_2O \end{aligned} \qquad (1.170)$$

Acest tip de pilă a servit ca sursă de energie electrică și de apă pentru rachetele Gemini și Apollo trimise în cosmos.

Acumulatoarele (pilele secundare) sînt acele *pile capabile să înmagazineze energie electrică* ; substanțele lor active pot fi readuse la starea inițială prin trecerea unui curent electric exterior în sens invers (încărcare), după ce acumulatorul a debitat o cantitate de energie electrică (descărcare).

Acumulatorul acid (de plumb) este o pilă reversibilă formată dintr-un electrod de plumb și unul de bioxid de plumb, cufundați într-o soluție de acid sulfuric : $-\ Pb/H_2SO_4/PbO_2\ +$.

În timpul descărcării, polul pozitiv este redus la sulfat de plumb și polul negativ este oxidat la sulfat de plumb (dubla sulfatare). În timpul încărcării, electrozii sînt readuși la starea inițială. Reacțiile

Scanned with OKEN Scanner

chimice care se produc în timpul încărcării și descărcării pot fi reprezentate prin reacția generală :

$$Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 \underset{\text{Încărcare}}{\overset{\text{Descărcare}}{\rightleftharpoons}} 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O \qquad (1.171)$$

Tensiunea electromotoare a acumulatorului de plumb este de 2,01—2,06 volți. Ea scade pe măsură ce se descarcă acumulatorul. Atunci cînd se atinge valoarea de 1,83 volți, acumulatorul trebuie reîncărcat.

Acumulatorul alcalin (fier-nichel) are următorul lanț electrochimic : $+ Ni_2O_3 \cdot 3H_2O/KOH/Fe-$.

Reacția chimică globală care are loc este :

$$Ni_2O_3 \cdot 3\,H_2O + Fe \underset{\text{Încărcare}}{\overset{\text{Descărcare}}{\rightleftharpoons}} 2\,Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2 \qquad (1.172)$$

Se observă că spre deosebire de acumulatorul de plumb, aici electrolitul nu ia parte la reacțiile de încărcare și descărcare. Tensiunea electromotoare a acestui acumulator este de 1,35 volți. Are durată mai mare decît acumulatorul de plumb și este mai robust decît acesta.

1.6.7. Polarizarea

La introducerea unui metal într-un electrolit are loc un transfer de ioni și electroni între cele două faze, în ambele sensuri :

$$M \underset{i_c}{\overset{i_a}{\rightleftharpoons}} M^{z+} + ze, \qquad (1.173)$$

unde i_a este densitatea curentului anodic, proporțională cu viteza procesului de ionizare și i_c — densitatea curentului catodic, proporțională cu viteza procesului de descărcare. Ca urmare a acestor procese, apare un strat dublu electrochimic și se stabilește un echilibru dinamic, la care schimbul la interfață nu încetează ci decurge cu viteze egale în ambele sensuri $i_a = i_c$.

Cantitatea de electricitate care participă în unitatea de timp la această reacție de echilibru se numește *densitatea curentului de schimb* și se notează cu i_0 :

$$i_0 = i_a = i_c. \qquad (1.174)$$

Scanned with OKEN Scanner

Datorită egalității densității curentului parțial anodic și a densității curentului parțial catodic, în exterior nu apare nici un curent. Echilibrul din sistem este caracterizat printr-o anumită densitate de sarcină la interfața metal/electrolit și deci de o anumită diferență de potențial, numită *potențial de echilibru sau reversibil* (E_e).

Pentru ca o reacție electrochimică să aibă loc trebuie ca să fie create condițiile pentru realizarea schimbului de electroni între ioni și suprafața metalică. Procesul de descărcare a unui ion cuprinde mai multe etape: transportul ionului spre interfață, transferul de sarcină, reacții ce preced sau urmează transferului. Pentru a se asigura o anumită viteză de desfășurare a reacției electrochimice trebuie ca fiecare din etapele enumerate să decurgă cu o viteză convenabilă. În realitate, una sau mai multe etape pot fi lente și este necesar să fie dat sistemului un surplus de energie electrică din exterior; acest fapt determină deplasarea potențialului de electrod de la valoarea sa de echilibru. Compensarea curenților parțiali încetează și prin electrod se scurge un curent, a cărui valoare este dată de suma algebrică a curenților parțiali. Astfel, în cazul în care electrodului i se imprimă un curent anodic avem:

$$i = i_a - i_c \quad E_a > E_c \quad \eta = E_a - E_e \tag{1.175}$$

iar pentru un curent catodic relația devine:

$$i = i_c - i_a \quad E_c < E_e \quad \eta = E_e - E_c. \tag{1.176}$$

Polarizarea (η) reprezintă deci complexul de fenomene care determină abaterea potențialului de electrod de la valoarea sa de echilibru.

La polarizări destul de puternice capătă semnificație numai cîte un curent parțial, celălalt fiind neglijabil:

Proces anodic $i = i_a$; Proces catodic $i = i_c$

T a f e l a stabilit pe cale experimentală următoarea corelație între densitatea curentului exterior și polarizație (supratensiune):

$$\eta = a + b \lg i \tag{1.177}$$

unde a este o constantă ce depinde de natura metalului și este numeric egală cu supratensiunea pentru $i = 1\ \mathrm{A/dm^2}$; b — o constantă comună pentru toate metalele; reprezintă *panta dreptei* T a f e l.

Scanned with OKEN Scanner

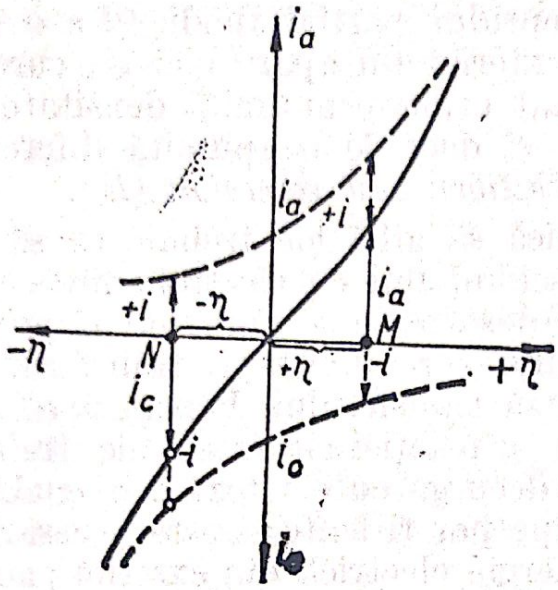


Fig. 1.19. Dependența densității curentului anodic, a curentului catodic și a curentului exterior de supratensiune.

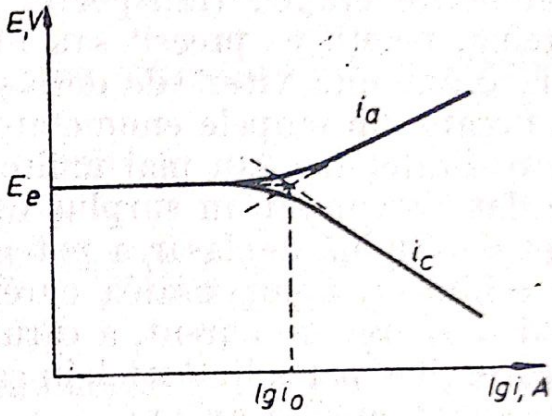


Fig. 1.20. Variația supratensiunii în funcție de logaritmul curenților parțiali.

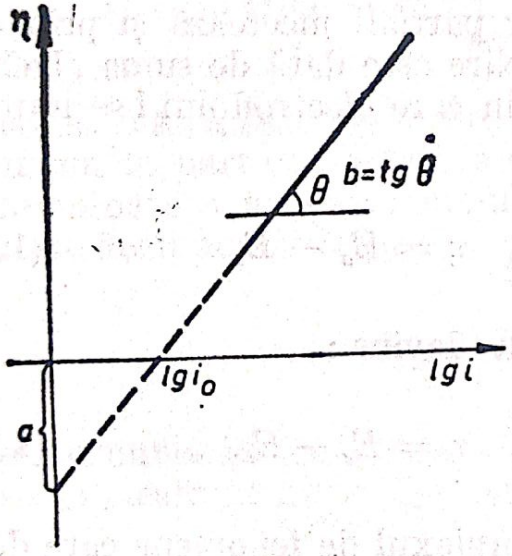


Fig. 1.21. Dependența supratensiunii de densitatea de curent (*dreapta* T a f e l).

În figura 1.19 este prezentată variația densității curenților parțiali (curbele punctate) și a densității curentului total (curba continuă), în funcție de supratensiune. Punctele de intersecție ale densităților curenților parțiali cu ordonata ($\eta = 0$) dau valoarea densității curentului de schimb. Deplasînd potențialul în M, procesul devine preponderent anodic iar în punctul N avem un proces catodic.

Aceeași dependență poate fi reprezentată și în coordonate semilogaritmice (fig. 1.20). Extrapolînd porțiunea rectilinie a curbelor pînă la $\eta = 0$ (E_e) se obține pe abscisă valoarea densității curentului de schimb (i_0).

Asemenea curbe care reprezintă relația densitate de curent-potențial sau supratensiune se numesc *curbe de polarizare*.

Scanned with OKEN Scanner

Numai curentul total I poate fi determinat experimental. De aceea, de multe ori se utilizează reprezentarea grafică a relației lui T a f e l (1.177) care este redată în figura 1.21. Prin extrapolarea dreptei pînă cînd intersectează abscisa ($\eta = 0$) se obține densitatea curentului de schimb, iar intersecția cu ordonata dă valoarea constantei a.

În funcție de etapa a cărei viteză este determinantă pentru reacția de electrod, avem următoarele *tipuri de supratensiune*: *de difuzie*, *de transfer de sarcină*, *de reacție*, *de cristalizare*. În realitate, orice supratensiune este rezultatul însumării mai multor genuri de polarizare.

Scanned with OKEN Scanner

2.

COROZIUNEA METALELOR ȘI ALIAJELOR

2.1. Importanța economică a coroziunii

Coroziunea reprezintă *fenomenul de distrugere parțială sau totală a materialelor în general și a metalelor în special, în urma unor reacții chimice și electrochimice*, care au loc prin interacțiunea cu mediul ambiant. Ea poate fi privită ca o *reacție eterogenă redox* ce se produce din cauza instabilității termodinamice a metalului în mediul dat — reacție în care metalul este oxidat iar nemetalul redus.

Metalele din care sînt confecționate utilajele supuse coroziunii au un nivel energetic ridicat, deoarece pentru obținerea lor din minereuri s-a cheltuit o cantitate importantă de energie. Coroziunea este deci un proces natural, o tendință firească a metalelor de a reveni la o stare energetică coborîtă, dar un fenomen dăunător, care produce pagube imense în toate ramurile economiei mondiale. Se apreciază că peste 10% din producția mondială de metale este definitiv pierdută sub acțiunea corosivă a mediului înconjurător. În afara acestor pagube, apar cheltuieli suplimentare pentru recondiționarea și înlocuirea pieselor corodate, producții compromise în urma contaminării cu produse de coroziune, cheltuieli care au consecințe nedorite asupra indicilor economici. Uneori, datorită distrugerii accelerate a unui aparat se produc pierderi de vieți omenești. În scopul înlăturării sau diminuării acestor neajunsuri este necesar ca specialiștii din toate domeniile de activitate să cunoască esența fenomenelor de coroziune și metodele de combatere a acestora.

Țara noastră, aflată în plină dezvoltare industrială resimte și ea efectele negative ale acestui flagel. Intensificarea procedeelor industriale presupune utilizarea temperaturilor și presiunilor înalte, a mediilor agresive și a vitezelor mari de circulație, punînd noi cerințe în ceea ce privește metodele de combatere a coroziunii. Au fost obținute realizări importante în domeniul protecției anticorosive, dintre care: elaborarea de aliaje cu rezistență ridicată în diferite condiții de exploatare, aplicarea metodelor electrochimice de protecție a conductelor și cablurilor subterane și a construcțiilor marine, îmbunătățirea calității acoperirilor protectoare.

Scanned with OKEN Scanner

2.2. Clasificarea proceselor de coroziune

Procesele de coroziune pot fi clasificate după mai multe criterii. După *mecanismul de desfășurare* a procesului deosebim două feluri de *coroziune*: *chimică și electrochimică*.

Coroziunea chimică presupune reacția mediului agresiv (gaze la temperatură înaltă, soluții de neelectroliți) cu metalul, fără să apară un transfer de sarcină electrică.

Coroziunea electrochimică apare la contactul metalului cu soluții de electroliți și se caracterizează prin apariția unui curent electric în timpul procesului distructiv.

După *distribuția atacului pe suprafața metalului* (fig. 2.1) coroziunea poate fi generată (*1*, *2*) și localizată (*3* — *9*). Coroziunea este uniformă (*1*) cînd distrugerea afectează întreaga suprafață pe aceeași adîncime, pe cînd coroziunea neuniformă (*2*) este concentrată numai pe anumite porțiuni de suprafață, care pot fi mai mari — pete de coroziune — (*4*, *5*) sau foarte mici, de cîțiva milimetri — pittinguri (*6*), cînd metalul se distruge în adîncime.

În raport cu *structura metalului* întîlnim coroziunea *intercristalină* (*7*), *transcristalină* (*8*) și *selectivă* (*3*).

Tipul de coroziune, caracterizat prin forma, întinderea și viteza de reacție va fi determinat de natura metalului și a soluției agresive,

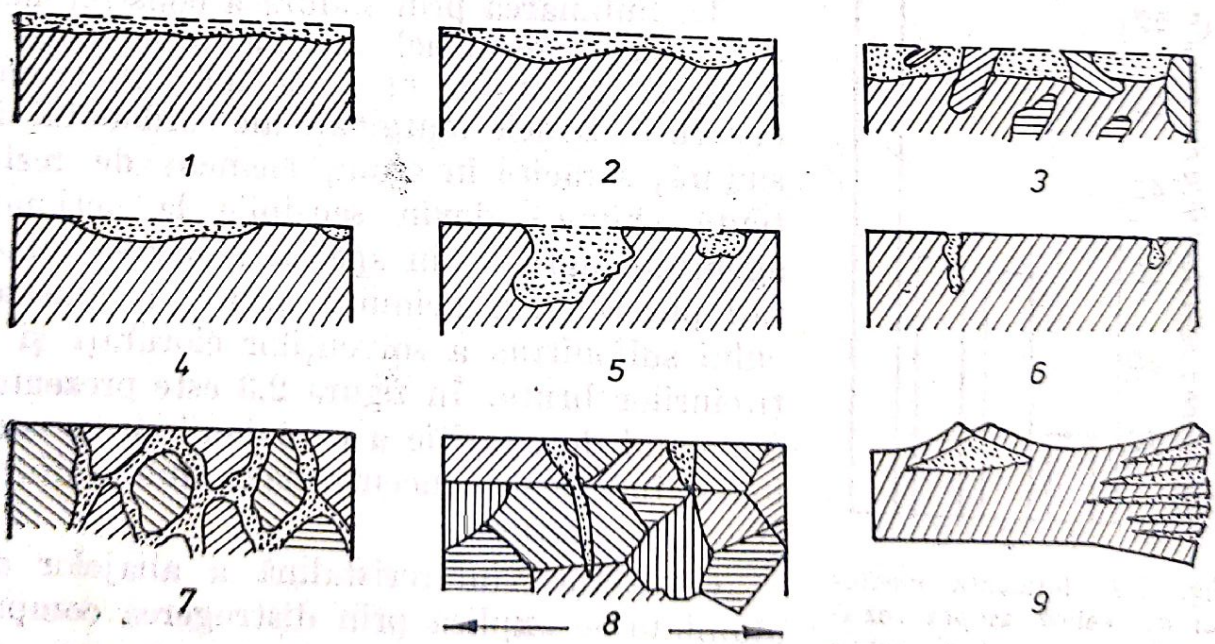


Fig. 2.1. Tipurile de distrugeri corosive:
1—*2* generală; *3*—*9* localizată; *1*—uniformă; *2*—neuniformă; *3*—structural selectivă; *4*—prin pete; *5*—plăgi de coroziune; *5*—punctiformă; *7*—intercristalină; *8*—transcristalină; *9*—sub suprafață.

Scanned with OKEN Scanner

de proprietăţile fizice şi chimice ale produşilor de reacţie şi de condiţiile în care are loc atacul (temperatură, presiune, viteză de curgere etc.). De exemplu, aluminiul se corodează în soluţii apoase sub 100°C în pitting, între 190—250°C se corodează uniform, iar peste 250°C apare coroziunea intercristalină.

Atacul localizat în puncte (pitting) se produce la metalele şi aliajele pasivabile ca: aluminiu, magneziu, crom, oţeluri inoxidabile, aliaje fero-crom, atunci cînd nu sînt complet protejate de pelicule protectoare.

Coroziunea intercristalină (intergranulară) se caracterizează prin distrugerea preferenţială a limitelor dintre cristalele metalului.

Produsele de coroziune rămîn în interiorul metalului şi îi slăbesc coeziunea în aşa măsură încît pierderi foarte mici în greutate, practic neînsemnate, pot reduce simţitor rezistenţa mecanică a piesei şi aceasta poate ceda la cea mai mică solicitare. Acest tip de coroziune apare la aliajele cu structură de soluţie solidă (aliaje de aluminiu, oţel inoxidabil 18—8), ca urmare a modificărilor chimice ce se produc în urma tratamentelor termice, a sudurii sau a regimului incorect de călire. Din figura 2.2, în care este prezentată influenţa modului de călire asupra rezistenţei la rupere a duraluminiului se observă că numai călirea în apă rece nu a provocat coroziunea intercristalină, deci micşorarea rezistenţei la rupere este mai mică.

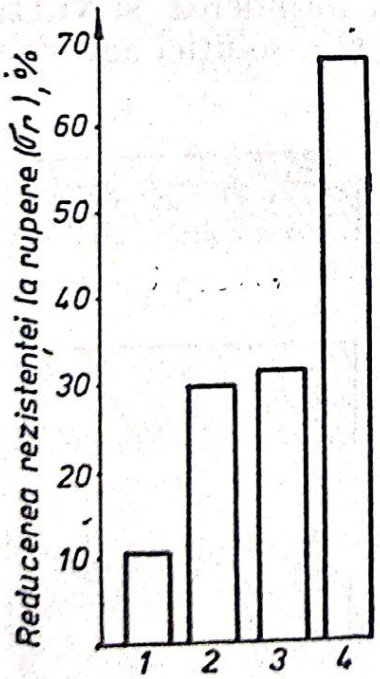


Fig. 2.2. Influenţa mediului de călire asupra rezistenţei la rupere a aluminiului în urma apariţiei coroziunii intercristaline:
1—apă rece; 2—apă fierbinte; 3—ulei; 4—aer.

La îmbinarea prin sudură a construcţiilor din oţel crom-nichel are loc o separare a carburii de crom, în zona imediat vecină cusăturii. Zonele marginale ale cordonului de sudură, sărăcite în crom, element de rezistenţă chimică devin sensibile la acţiunea agentului agresiv, în special a acizilor minerali puternici, a acidului acetic, a amestecului sulfonitric, a solvenţilor cloruraţi şi a ţiţeiurilor brute. În figura 2.3 este prezentat domeniul de apariţie a coroziunii intercristaline în funcţie de concentraţia acidului sulfuric şi de temperatură.

Coroziunea intercristalină a aliajelor de aluminiu se explică prin distrugerea compuşilor intermetalici Al_2Cu, MgZn etc. care se separă la temperaturi înalte la limita intercristalină, fie atunci cînd se procedează la

Scanned with OKEN Scanner

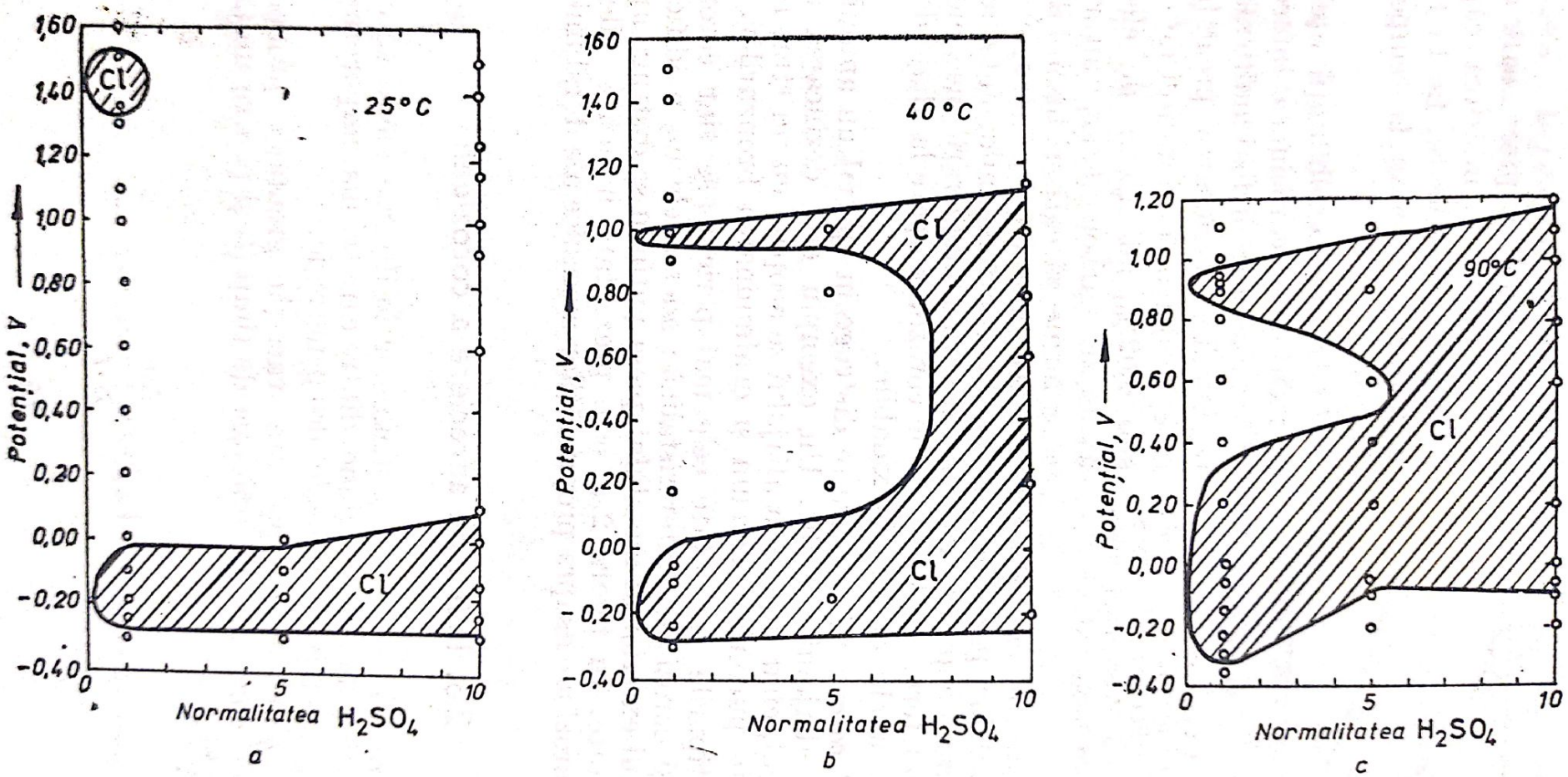


Fig. 2.3. Coroziunea intercristalină a oțelului inoxidabil Cr-Ni 18—12 în acid sulfuric de diferite concentrații, la: *a* — 25°C; *b* — 40°C; *c* — 90°C.

Scanned with OKEN Scanner

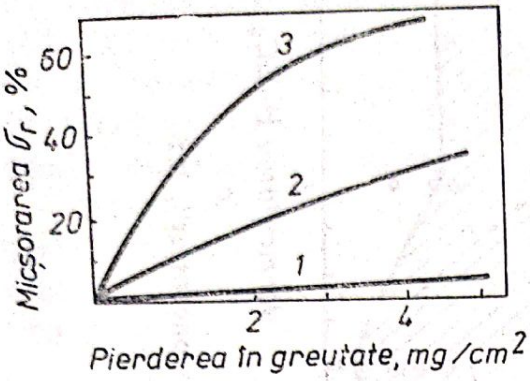


Fig. 2.4. Modificarea rezistenței la rupere (σ_r) a duraluminiului în cazul: 1 — coroziunii uniforme; 2 — coroziunii localizate; 3 — coroziunii intercristaline.

uscarea peliculelor protectoare de lac și vopsele, fie la întărirea căptușelilor organice aplicate, fie în timpul exploatării utilajului la temperaturi ridicate.

Reducerea sensibilității oțelurilor inoxidabile la coroziunea intercristalină se realizează în mai multe moduri: regenerarea, ecruisarea prealabilă la rece, scăderea conținutului de carbon sub 0,02%, adăugarea de elemente avide de carbon (titan sau niobiu) care formează carburi insolubile etc.

Coroziunea transcristalină reprezintă procesul de distrugere fisurantă a metalelor, perpendicular pe direcția tensiunilor interne reziduale, prezente în piesele metalice în urma prelucrării mecanice și a tratamentelor termice. Acest tip de coroziune apare la aliaje de magneziu și la unele oțeluri inoxidabile.

În cazul *coroziunii selective* se distruge în special un anumit constituent al aliajului metalic. Un exemplu este dezincarea alamei în mediu acid, cînd suprafața aliajului se acoperă cu un strat roșietic de cupru fin pulverizat precum și dealuminarea bronzurilor.

Dintre tipurile prezentate cele mai periculoase sînt coroziunea în pitting și coroziunea intercristalină; adesea ele nu modifică sesizabil aspectul exterior al metalului, piesa putîndu-se distruge aproape pe neașteptate. În figura 2.4, este prezentată influența diferitelor tipuri de coroziune asupra proprietăților mecanice ale duraluminiului.

2.3. Indici de apreciere a coroziunii

Rezistența la coroziune a metalelor în diverse medii agresive se apreciază prin indici de coroziune, dintre care cei mai importanți sînt: indicele gravimetric și indicele de penetrație.

Indicele gravimetric reprezintă variația greutății probei (Δm) ca rezultat al coroziunii, în unitatea de timp (t) și pentru unitatea de suprafață (S):

$$V_{cor} = \frac{\Delta m}{S \cdot t}. \qquad (2.1)$$

Scanned with OKEN Scanner

Indicele de penetrație (P) reprezintă adîncimea medie a penetrației produsă de coroziune în masa metalului și este dat de relația :

$$P = \frac{V_{cor}}{\rho} 8{,}76, \qquad (2.2)$$

în care : V_{cor} este indicele gravimetric, $g/m^2 \cdot h$; ρ — densitatea metalului, g/cm^3 ; 8 760 — numărul de ore într-un an.

Indicele de coroziune P este corelat cu o scară convențională de rezistență a metalelor la coroziune (tabelul 2.1) dînd astfel indicații orientative asupra oportunității utilizării unui metal sau a unui aliaj ca material de construcție, pentru un mediu corosiv dat. În acest caz, indicele exprimă micșorarea medie a grosimii metalului supusă coroziunii, în condiții standardizate, în unitate de timp (mm/an).

Astfel, la dimensionarea utilajului chimic se are în vedere ca indicele de coroziune să nu depășească în general 0,1 mm/an. La utilajul din metal feros nealiat se pot admite indici de coroziune pînă la 0,2 mm/an. În general, se consideră că durata de funcționare a unui

TABELUL 2.1

Scara convențională de rezistență la coroziune

Grupa de rezistență	*Indice coroziune*, mm/an	*Grupa*	*Pierdere de greutate*, mm/an				
			oțel carbon, fontă	Cu și aliaje	Ni și aliaje	Al și aliaje	Mg și aliaje
Perfect rezistent	0,001	1	0,0009	0,001	0,001	0,00012	0,0003
Foarte rezistent	0,001—0,005	2	0,0009—0,0045	0,001—0,0051	0,001—0,005	0,0003—0,0015	0,0002—0,001
	0,005—0,010	3	0,0045—0,009	0,0051—0,01	0,005—0,001	0,0015—0,003	0,001—0,002
Rezistent	0,01—0,05	4	0,009—0,045	0,01—0,051	0,01—0,05	0,003—0,015	0,002—0,010
	0,05—0,10	5	0,045—0,09	0,051—0,10	0,05—0,10	0,015—0,031	0,01—0,02
Rezistență scăzută	0,10—0,5	6	0,09—0,45	0,10—0,51	0,10—0,50	0,031—0,154	0,02—0,10
	0,5—1	7	0,45—0,9	0,51—1,02	0,5—1,0	0,154—0,310	0,1—0,2
Puțin rezistent	1—5	8	0,9—4,5	1,02—5,1	1—5	0,31—1,54	0,2—1
	5—10	9	4,5—9	5,1—10,2	5—10	1,54—3,10	1—2
Nerezistent	10	10	9,1	10,2	10	3	2

Scanned with OKEN Scanner

utilaj chimic este în mod normal de zece ani, iar pentru recipienţii sub presiune utilizaţi pentru operaţiile fizice este de aproximativ 15 ani.

În cele ce urmează se vor prezenta bazele teoretice ale coroziunii şi mecanismul ei de acţiune.

2.4. Coroziunea chimică

Coroziunea chimică reprezintă procesul de distrugere a metalelor şi aliajelor în urma reacţiilor eterogene, ce se desfăşoară la suprafaţa acestora în contact cu un gaz corosiv, la temperatură ridicată sau în neelectroliţi.

Cazuri tipice de coroziune chimică sînt considerate procesele de *oxidare a metalelor şi aliajelor la temperaturi* peste 100°C, adică în condiţii în care apa lichidă nu este prezentă în mod obişnuit.

Produsele de coroziune (oxizi, sulfaţi, cloruri etc.) rămîn de obicei la interfaţa metal/mediu agresiv, formînd aşa-numitele *pelicule de coroziune*; proprietăţile lor influenţează desfăşurarea ulterioară a procesului, ele putînd proteja sau nu metalul.

2.4.1. Caracteristicile peliculelor de coroziune

O peliculă de o anumită grosime, stabilă, aderentă, compactă, continuă şi lipsită de pori sau fisuri poate frîna, într-o măsură mai mare sau mai mică distrugerea materialului metalic pe care s-a format.

Peliculele trebuie să aibă o anumită grosime pentru a fi protectoare. Totuşi, grosimea peliculei nu poate depăşi o anumită valoare, peste care apare pericolul de a fi uşor distrusă.

Există *pelicule subţiri*, invizibile (pînă la 400 Å), putînd consta chiar dintr-un strat monomolecular de oxid, cum se formează pe suprafaţa aluminiului.

Peliculele de grosime medie (400—5 000 Å) sînt invizibile cu ochiul liber dar pot apărea colorate datorită efectelor de interferenţă a luminii; pe suprafaţa fierului încălzit în condiţii variate de temperatură şi de timp se formează pelicule de grosimi şi colorаţii diferite.

Pelicule groase (peste 5 000 Å) sînt vizibile cu ochiul liber; pe suprafaţa fierului la temperaturi peste 900°C apar pelicule care pot atinge grosimea de un milimetru.

Grosimea peliculei nu caracterizează în suficientă măsură calităţile ei anticorosive.

Peliculele de oxid sînt *continue* şi deci *protectoare* atunci cînd volumul oxidului rezultat ($V_{M_xO_y}$) este cu puţin mai mare decît volumul metalului din care provine (V_M), adică $V_{M_xO_y}/V_M > 1$. Atunci cînd acest raport este subunitar, peliculele sînt discontinue, afînate, poroase, penetrabile pentru oxigen, deci neprotectoare.

Peliculele trebuie să prezinte *proprietăţi mecanice* superioare pentru ca să reziste la solicitările la care este supusă suprafaţa metalică pe care s-au format, solicitări impuse de condiţiile de exploatare.

2.4.2. Termodinamica coroziunii chimice

În capitolul precedent s-a arătat că o reacţie chimică este posibilă atunci cînd entalpia liberă a sistemului în condiţii izobar-izoterme (ΔG) scade. Deci, din punct de vedere *termodinamic, coroziunea unui metal este posibilă cînd este îndeplinită condiţia:* $\Delta G < 0$.

Oxidarea metalelor în aer la temperatură ridicată se desfăşoară conform ecuaţiei generale:

$$xM + y/2O_2 \rightleftarrows M_xO_y \qquad (2.3)$$

Sensul acestei reacţii depinde de raportul în care se găsesc presiunea parţială a oxigenului (P_{O_2}) şi presiunea de descompunere a oxidului metalic ($P_{M_xO_y}$) la temperatura dată. Sînt posibile trei cazuri:

— coroziunea metalului este termodinamic posibilă atunci cînd $P_{O_2} > P_{M_xO_y}$;

— oxidul nu este stabil atunci cînd $P_{O_2} < P_{M_xO_y}$;

— în sistem se stabileşte un echilibru la egalarea celor două presiuni $P_{O_2} = P_{M_xO_y}$.

Rezultă că *pentru a micşora probabilitatea de desfăşurare a coroziunii chimice a unui metal sau aliaj metalic,* trebuie asigurată o *presiune parţială a oxigenului mai mică decît presiunea de descompunere a oxidului metalic.*

În tabelul 2.2 sînt prezentate valorile presiunilor de descompunere pentru cîţiva oxizi metalici, la diferite temperaturi.

6—c. 170

TABELUL 2.2

Tensiunile de descompunere a unor oxizi metalici

Temperatura °C	Tensiunea de descompunere, at			
	$2Ag_2O \rightleftarrows 4Ag + O_2$	$2FeO \rightleftarrows 2Fe + O_2$	$2Cu_2O \rightleftarrows 4Cu + O_2$	$2ZnO \rightleftarrows 2Zn + O_2$
300	$8{,}4 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
400	$6{,}9 \cdot 10^{-1}$	—	—	—
500	25,0	—	$0{,}56 \cdot 10^{-30}$	$1{,}3 \cdot 10^{-68}$
600	360,0	$5{,}1 \cdot 10^{-42}$	$8{,}0 \cdot 10^{-24}$	$4{,}6 \cdot 10^{-56}$
1 000	—	$2{,}0 \cdot 10^{-22}$	$1{,}5 \cdot 10^{-11}$	$7{,}1 \cdot 10^{-21}$
1 600	—	$2{,}8 \cdot 10^{-10}$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-16}$
2 000	—	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$	$4{,}4 \cdot 10^{-1}$	$9{,}5 \cdot 10^{-12}$

2.4.3. Cinetica coroziunii chimice

Procesele de coroziune în gaze sînt guvernate de legile cineticii chimice ale reacţiilor eterogene. Rezistenţa metalelor depinde de proprietăţile protectoare ale peliculelor formate, deci *viteza coroziunii chimice este condiţionată de legile de creştere a peliculelor de coroziune* (fig. 2.5). În funcţie de aceste legi există următoarele grupe :

— Metale care se oxidează după *o lege liniară* (*1*) cu viteză constantă în timp, descrisă de ecuaţia :

$$\frac{dy}{dt} = K \text{ sau } y = Kt, \qquad (2.4)$$

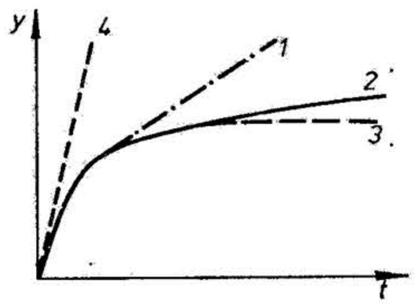


Fig. 2.5. **Legile de creştere a peliculelor de oxidare a metalelor în aer, la temperaturi mari :**
1—legea liniară ; 2—legea parabolică ; 3—legea logaritmică ; 4—lipsa totală a peliculei de protecţie.

unde y este grosimea peliculei ; t — timpul de oxidare ; K — constantă de viteză.

Aceste metale nu pot forma pelicule protectoare, fie că acestea nu sînt continue, cum este cazul metalelor alcaline, fie că produsele de oxidare sînt volatile, cum se întîmplă în cazul vanadiului, molibdenului, iridiului şi osmiului.

— Metale care se oxidează după *legea parabolică* :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K}{y} \text{ sau } y^2 = Kt. \qquad (2.5)$$

Pe suprafaţa lor se formează pelicule continue, protectoare. În acest mod se oxidează fierul în intervalul de temperatură 500—1 100°C şi cuprul între 300°C şi 1 000°C.

— *Legea logaritmică de creştere a peliculelor* (*3*) corespunde metalelor care se oxidează cu viteze foarte mici, pe suprafaţa lor formîndu-se pelicule protectoare :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K}{e^y} \text{ sau } y = \ln Kt. \qquad (2.6)$$

Această lege descrie oxidarea aluminiului, cromului, siliciului şi zincului, la diverse temperaturi, precum şi a numeroaselor altor metale, la temperatură scăzută. Aceste metale dau pelicule oxidice termorezistente, fapt care determină utilizarea lor ca adaosuri pentru obţinerea oţelurilor speciale refractare.

2.4.4. Factorii care influenţează coroziunea chimică

Procesul coroziunii chimice este influenţat de numeroşi factori, care caracterizează metalul, mediul corosiv şi condiţiile de desfăşurare a atacului asupra metalului.

Natura metalului determină atît stabilitatea termodinamică cît şi proprietăţile peliculei de oxid ce se formează pe suprafaţa sa. Metalele ca aurul, platina, cuprul, argintul sînt stabile în aer şi oxigen. Totuşi, prin încălzire, oxizii lor tind să se descompună.

Anumite aliaje prezintă o rezistenţă la oxidare mult mai ridicată decît metalele tehnice pure. Rezistenţa aliajelor la coroziunea chimică este funcţie de natura şi procentul componenţilor de aliere. Unele metale ca aluminiul, cromul, siliciul etc. conferă oţelurilor o mare rezistenţă la oxidare, prin formarea straturilor de oxizi deosebit de aderente.

Starea suprafeţei metalului sau aliajului influenţează viteza de coroziune, mai ales în perioada iniţială a procesului, cînd se formează pelicula de coroziune.

Calitatea prelucrării suprafeţei este determinată de caracteristicile geometrice (sinuozităţi, rugozitate, microneregularităţi) şi de proprietăţile fizico-mecanice (tensiuni reziduale superficiale, structura stratului superficial). Prezenţa asperităţilor, zgîrieturilor măreşte coroziunea prin crearea discontinuităţilor în pelicula protectoare.

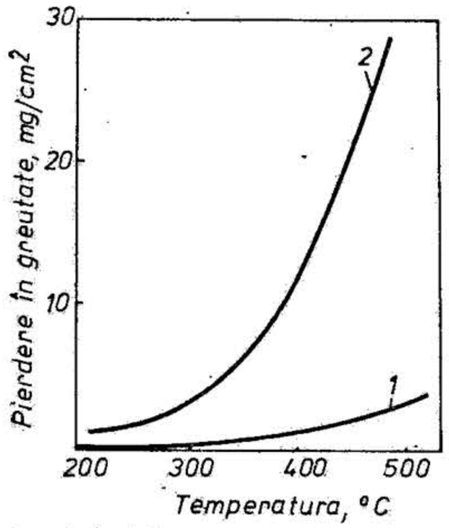


Fig. 2.6. Influenţa temperaturii asupra vitezei de coroziune în atmosferă de hidrogen sulfurat pentru: *1* — oţel Cr-Ni 18—8; 2 — oţel carbon.

Prelucrarea mecanică, sudarea şi tratamentele termice creează tensiuni reziduale importante în piesele metalice, care pot conduce la coroziunea fisurantă. Tensiunile interne pot apărea în piesele metalice şi datorită defectelor punctiforme ale reţelelor metalice; astfel, prezenţa impurităţilor în noduri deformează planurile reticulare ale reţelei. Din acest motiv, este deosebit de importantă alegerea celei mai eficace metode de curăţire şi de tratare a suprafeţei.

Temperatura influenţează caracterul şi amploarea procesului de distrugere. Creşterea temperaturii intensifică viteza procesului de oxidare, acţionînd atît asupra vitezei reacţiei chimice, cît şi asupra difuziunii agentului oxidant. Această comportare este exprimată prin ecuaţia lui **Arrhenius** (1.68). În figura 2.6 este redată influenţa temperaturii asupra vitezei de coroziune a oţelului în atmosferă de hidrogen sulfurat.

TABELUL 2.3

Creşterea în greutate în mg/cm² în 24 ore pentru cîteva metale în diferite gaze la temperatură

Temperatura, °C	*Materialul*	*Atmosfera*			
		O_2	H_2O	CO_2	SO_2
700	Fe	51,1	62,2	58,7	35,4
	Cr	0,47	0,05	0,27	0,16
	Ni	0,96	0,03	0,39	92,3
	Co	3,7	0,8	2,7	59,8
	Cu	12	3,3	6,5	0,13
	W	4 1,2	2,1	13,9	47
900	Fe	124,3	57,5	113,3	500
	Cr	2,2	1,2	1,3	3,2
	Ni	2,8	1,4	3,6	83,7
	Co	93,1	25,9	44,3	163,3
	Cu	43,9	15,3	12,3	0,2
	W	376,2	179,2	13,9	29

Rolul temperaturii este însă mai complex, pentru că pe măsură ce creşte temperatura, scade posibilitatea termodinamică a reacţiei de oxidare.

Compoziţia mediului agresiv este un alt factor deosebit de important. Coroziunea metalelor la temperatură înaltă se intensifică în momentul apariţiei în mediu a componentului agresiv şi variază puţin cu creşterea concentraţiei. În tabelul 2.3 este prezentată comportarea la coroziune a cîtorva metale în diferite gaze.

2.4.5. Coroziunea metalelor în gazele industriale

Cele mai mari pierderi apar sub acţiunea gazelor industriale la temperatură înaltă. Sub acţiunea lor instalaţiile metalice pot suferi forme speciale de coroziune ca: decarburarea şi fragilizarea oţelului şi cuprului, nitrurarea, creşterea fontelor etc.

În prezenţa vaporilor de apă, a oxigenului, hidrogenului şi bioxidului de carbon, la temperatură înaltă, coroziunea oţelului este însoţită de fenomenul de *decarburare* superficială, ca rezultat al descompunerii cementitei (Fe_3C):

$$\begin{aligned} Fe_3C + 1/2O_2 &\rightleftarrows 3\,Fe + CO \\ Fe_3C + 2H_2 &\rightleftarrows 3\,Fe + CH_4 \\ Fe_3C + H_2O &\rightleftarrows 3\,Fe + CO + H_2 \\ Fe_3C + CO_2 &\rightleftarrows 3\,Fe + 2\,CO \end{aligned} \qquad (2.7)$$

Acest fenomen apare la piesele supuse tratamentelor termice, la construcţiile asamblate prin sudură, la cazanele cu aburi, la ţevile condensatoarelor şi în reactoarele de sinteză, care vin în contact cu oxigen, vapori de apă, bioxid de carbon şi hidrogen, la temperaturi ridicate.

Decarburarea produce micşorarea durităţii superficiale şi a rezistenţei la uzură, imposibilitatea de călire a suprafeţelor decarburate şi măreşte susceptibilitatea la coroziune fisurantă.

Pentru a evita acest fenomen nedorit, în timpul tratamentelor termice se foloseşte atmosferă protectoare şi oţelul se aliază cu adaosuri de niobiu, aluminiu, titan, wolfram, vanadiu sau zirconiu.

Corodarea oţelului şi cuprului sub acţiunea hidrogenului, la temperatură şi presiune înaltă este cunoscută sub numele de *fragilizare*. La temperatură ridicată, hidrogenul difuzează în reţeaua metalică provocînd decarburarea cementitei şi formarea de hidruri :

$$Fe_3C + 2H_2 \rightleftarrows 3\,Fe + CH_4 \qquad (2.8)$$

Fragilizarea cuprului se explică prin reducerea oxidului cupros din vecinătatea cristalelor :

$$Cu_2O + H_2 \rightleftarrows 2\,Cu + H_2O \qquad (2.9)$$

Din acest motiv nu se recomandă folosirea cuprului în instalaţii care vin în contact cu hidrogenul la temperaturi şi presiuni mari.

Gazele (metanul şi hidrogenul) provenite din reacţia de decarburare se separă la limita intercristalină şi creează presiuni interne locale ridicate, ceea ce determină înrăutăţirea proprietăţilor mecanice, astfel încît metalul devine fragil şi se fisurează.

Fragilizarea oţelurilor sub acţiunea hidrogenului poate să apară şi la depunerea galvanică a metalelor, la decaparea în acizi sau la degresarea electrolitică. Sub acţiunea hidrogenului are loc pe de o parte, decarburarea oţelului şi formarea unei soluţii solide fier-hidrogen, iar pe de altă parte, gazele formate în urma decarburării şi a reducerii oxizilor dizolvaţi în metal se separă la limitele dintre cristale, slăbind astfel coeziunea internă a materialului.

Pentru a împiedica fragilizarea, oţelul se aliază cu elemente ca : molibdenul, cromul, wolframul, vanadiul, titanul, zirconiul, care micşorează difuziunea hidrogenului şi formează carburi mai stabile decît cementita (fig. 2.7).

Oţelurile refractare cu conţinut de crom, aluminiu, siliciu, în atmosferă de azot, la temperatură înaltă suferă procesul de *nitrurare*, care constă în precipitarea de nitruri. Oţelurile austenitice, bogate în nichel sînt recomandate ca stabile în prezenţa azotului. Se pot utiliza şi atmosfere combinate — azot şi oxigen — pentru ca să se formeze straturi protectoare de oxizi. De exemplu, oţelul 18—10 Cr-Ni nu suferă nitrurare, dacă atmosfera de azot conţine minimum 0,1% oxigen.

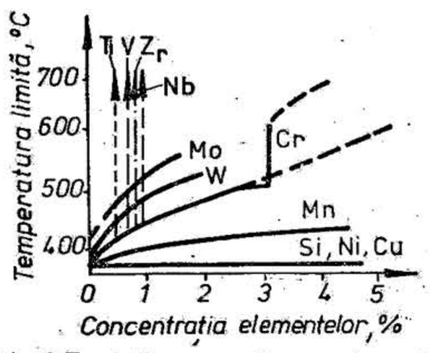


Fig. 2.7. Influenţa elementelor de aliere asupra fragilizării oţelului.

Încălzirea de lungă durată sau cu alternanţe a fontelor determină pă-

trunderea agentului oxidant la limita dintre cristale şi incluziunile de grafit, cu formarea unor produşi de coroziune voluminoşi, care determină fenomenul de *creştere*. Datorită acestui fenomen fonta cenuşie nu poate fi utilizată la temperaturi peste 400°C. O comportare mai bună o au fontele silicioase (5—10% Si) sau fontele aliate cu cantităţi mici de crom şi molibden.

Aluminiul şi aliajele sale, cromul şi oţelurile cu conţinut ridicat de crom sînt suficient de stabile în prezenţa oxigenului, dar devin instabile dacă apar cantităţi mici de clor.

Hidrogenul sulfurat (H_2S) este un gaz puternic agresiv ; distruge oţelurile simple şi atacă uşor şi pe cele aliate, acţiune manifestată îndeosebi în industria de prelucrare a ţiţeiurilor sulfuroase.

Rezistenţa oţelurilor refractare în gazele de ardere este o problemă complexă, de mare interes practic. Produsele de ardere conţin vapori de apă, oxid şi bioxid de carbon, combinaţii ale sulfului care în amestec cu aerul pot produce simultan oxidarea, sulfurarea şi nitrurarea oţelului.

2.5. Coroziunea electrochimică

2.5.1. Aspectele particulare şi teoriile coroziunii electrochimice

Coroziunea electrochimică presupune prezenţa unui electrolit în jurul metalului sau aliajului supus coroziunii; soluţia şi metalul sînt străbătute de un curent propriu, generat de procesele electrochimice, care se desfăşoară la limita celor două faze. *Distrugerea reţelei cristaline a metalului prin coroziune este guvernată de legile cineticii electrochimice.*

Metalul reacţionează cu electrolitul cu care se găseşte în contact, formînd ioni solvataţi sau complecşi. Produsele de reacţie pot fi uşor solubile, spre exemplu clorura feroasă rezultată în urma dizolvării fierului în acid clorhidric :

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2 \qquad (2.10)$$

sau insolubile, ca sulfatul de plumb :

$$Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2 \qquad (2.11)$$

Procesul electrochimic de coroziune presupune desfăşurarea paralelă a două tipuri de reacţii pe suprafaţa metalică, reacţii legate printr-un bilanţ riguros de electricitate:

— *procesul anodic de ionizare (oxidare) a metalului*, adică *procesul de distrugere propriu-zisă*:

$$M + n\,H_2O \rightarrow M^+ \cdot nH_2O + e \qquad (2.12)$$

— *procesul catodic de reducere a unui agent capabil să accepte electronii lăsaţi în metal* de către ionii metalici trecuţi în soluţie (depolarizare). Procesul catodic constă în majoritatea cazurilor practice în reducerea ionilor de hidrogen în mediu acid *(coroziune prin depolarizare cu hidrogen)*:

$$2\,H^+ + 2e \rightarrow H_2 \qquad (2.13)$$

sau reducerea oxigenului dizolvat în electrolit *(coroziunea prin depolarizare cu oxigen)* în mediu alcalin:

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e \rightarrow 4\,OH^- \qquad (2.14)$$

sau reducerea unui oxidant în soluţie neutră:

$$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+};\ Cu^{2+} + 2\,e \rightarrow Cu \qquad (2.15)$$

Cu privire la mecanismul coroziunii electrochimice există două teorii.

Teoria pilelor locale, elaborată în 1830 de August de la Rive susţine că *neomogenitatea chimică a suprafeţelor metalice şi a agentului corosiv determină localizarea proceselor anodice şi catodice pe anumite zone;* porţiunile suprafeţei metalice care funcţionează preponderent anodic se distrug, iar cele catodice sînt protejate. În cursul procesului, pe suprafaţa metalului ce se distruge funcţionează numeroase cupluri galvanice (pile electrice locale), prin care metalul este oxidat spontan, concomitent cu reducerea unei substanţe existente în soluţia agresivă; în urma acestor reacţii are loc apariţia unui curent electric.

Desfăşurarea procesului de dizolvare este condiţionată de caracterul eterogen al suprafeţei metalice (impurităţi, incluziuni, zone tensionate). Spre exemplu, în cazul coroziunii zincului tehnic, metalul de bază (Zn) se dizolvă, fiind anod iar impuritatea mai electropozitivă (urme de cupru sau fier) joacă rol de catod, pe ea degajîndu-se hidrogen.

Principalii factori de neomogenitate care condiţionează localizarea reacţiilor pe suprafaţa metalică sînt prezentaţi în tabelul 2.4.

TABELUL 2.4

Factorii care determină apariţia unor poziţii preponderent anodice şi catodice la suprafaţa metalului

Factorul principal de neomogenitate	*Cauza concretă a neomogenităţii chimice sau fizice şi distribuţia cea mai probabilă a poziţiilor preponderent anodice şi catodice*	*Exemple de coroziune*
1	2	3
Neomogenitatea chimică şi structurală a metalului sau aliajului	*1.* Neomogenitatea structurală a suprafeţei metalice sau contactul cu alt metal. Porţiunile de metal cu potenţial de electrod mai negativ vor funcţiona ca anozi.	*1.* Intensificarea coroziunii la contactul cu metale mai electropozitive, ca de exemplu Zn impurificat cu incluziuni de Cu, în soluţii acide. *2.* La curăţirea unui metal cu perii metalice se pot încrusta particule din metalul periei. În cazul în care acesta prezintă un potenţial de electrod mai pozitiv, se va accelera coroziunea. *3.* Neuniformitatea compoziţională a soluţiilor solide, ca de exemplu corodarea alamei, aliaj de Zn şi Cu. *4.* Prezenţa limitelor dintre cristale poate determina coroziunea intercristalină, ca de exemplu corodarea duraluminiului sau oţelului Cr-Ni 18-8. *5.* Anizotropia cristalelor metalice determină dizolvarea selectivă a monocristalelor din probele metalografice.
	2. Neomogenitatea chimică a peliculei protectoare. Porţiunile de metal neacoperite funcţionează ca anozi.	*1.* Corodarea metalelor în stare pasivată, datorită porilor microscopici din peliculă. *2.* Neomogenitatea de compoziţie a peliculei poate accelera coroziunea.
	3. Neuniformitatea deformaţiilor şi a tensiunilor interne din metal. Porţiunile supratensionate funcţionează ca anozi.	*1.* Corodarea capetelor de nituri. *2.* Fisurarea alamei ecruisate datorită coroziunii. *3.* Corodarea tablei negre în zona de curbură. *4.* Corodarea cazanelor de aburi prin fragilizare alcalină care produce fisuri intercristaline în pereţii metalici datorită tensiunilor mecanice locale neuniforme.

TABELUL 2.4 (continuare)

1	2	3
Neomogenitatea agentului agresiv.	1. Diferența de concentrație a ionilor metalici proprii din soluție. Porțiunile din metal în contact cu soluția de concentrație mai mică a ionilor proprii sînt preponderent anodice.	Corodarea Cu în soluții acide.
	2. Diferența de concentrație a sărurilor neutre din soluție. Porțiunile din metal în contact cu soluțiile mai concentrate cu săruri cu ion activ funcționează ca anod.	1. Corodarea metalelor în contact cu soluții de carbonat de sodiu.
	3. Diferența de concentrație a ionilor H^+. Porțiunile de metal în contact cu soluția de *p*H mai mare funcționează anodic.	1. Coroziunea conductelor metalice sub acțiunea solului. 2. Corodarea reactoarelor chimice în contact cu soluții acide.
	4. Diferența în concentrația de oxigen din soluție. Porțiunile în contact cu soluția cu concentrație mai mică de oxigen funcționează ca anod.	1. Coroziunea datorită aerării diferențiate a soluției ca de exemplu coroziunea țevilor condensatoarelor; coroziunea conductelor subterane
Neuniformitatea condițiilor de lucru.	1. Diferențe de temperatură de-a lungul construcției metalice.	1. Corodarea pereților cazanelor de aburi, instalațiilor frigorifice și cuptoarelor
	2. Acțiunea neuniformă a unui cîmp electric sau magnetic variabil.	1. Acționarea curenților electrici vagabonzi, asupra coroziunii conductelor subterane.

Teoria micropilelor de coroziune a reprezentat un pas important în explicarea printr-un mecanism electrochimic a proceselor de coroziune; totuși ea nu a dat răspuns la totalitatea faptelor observate în practică.

Teoria coroziunii omogene a potențialului mixt consideră că distrugerea prin coroziune se datorește instabilității termodinamice a metalului în raport cu forma sa oxidată și este un proces mixt, de oxidare anodică a metalului și simultan un proces de reducere catodică, în care se consumă electronii generați în procesul anodic (proces redox).

Procesele anodice și catodice sînt cuplate și se desfășoară cu aceeași viteză, la un potențial comun, numit potențial mixt. Pot exista zone locale, care constituie sedii ale proceselor anodice și catodice, dar ele se găsesc la distanțe atomice una de alta, iar reacția se desfășoară la același potențial. Deci, teoria coroziunii omogene este mai cuprinzătoare, teoria pilelor locale fiind un caz limită al acesteia.

2.5.2. Termodinamica coroziunii electrochimice

Pentru majoritatea metalelor aflate în condiții atmosferice, starea metalică este termodinamic nestabilă. S-a arătat că o reacție este posibilă din punct de vedere termodinamic dacă variația entalpiei libere (ΔG) este negativă. În termeni electrochimici variația entalpiei este echivalentă cu lucrul electric efectuat de un echivalent gram ($z \cdot F \cdot T$)

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot T < 0, \tag{2.16}$$

unde T reprezintă tensiunea electromotoare a pilei în care se realizează reversibil reacția anodică și catodică a procesului de coroziune:

$$T = E_{c,e} - E_{a,e}, \tag{2.17}$$

$E_{a,e}$ este potențialul de echilibru al metalului în soluția dată;
$E_{c,e}$ — potențialul de echilibru al reacției catodice în același electrolit.

Din relațiile (2.16) și (2.17) se obține:

$$-zF(E_{c,e} - E_{a,e}) < 0, \tag{2.18}$$

sau

$$E_{a,e} < E_{c,e}. \tag{2.19}$$

Coroziunea electrochimică a unui metal este deci posibilă din punct de vedere *termodinamic, dacă potențialul reversibil al metalului în soluția dată este mai electronegativ decît potențialul reversibil al unui agent depolarizant, aflat în soluție.*

Pentru determinarea posibilității termodinamice de desfășurare a reacției de coroziune a unui metal, în condiții date, este necesar să se compare potențialul reversibil al metalului (tabelul 1.8) cu potențialele reversibile ale reacției catodice (tabelul 2.5). Această comparație dă numai indicații aproximative. Pentru rezolvarea mai precisă a problemei trebuie să se calculeze potențialele reversibile corespunzătoare activităților (concentrațiilor) din sistem.

TABELUL 2.5

Potențialele reversibile ale reacțiilor catodice la 25°C

Nr.	*Reacție catodică*	*Potențial, V*
	Medii neutre ($pH = 7$)	
1.	$Al(OH)_3 + 3\,e \rightarrow Al + 3\,OH^-$	−1,94
2.	$TiO_2 + 2\,H_2O + 4\,e \rightarrow Ti + 4\,OH^-$	−1,27
3.	$FeS + 2\,e \rightarrow Fe + S^{2-}$	−1,00
4.	$Cr(OH)_3 + 3\,e \rightarrow Cr + 3\,OH^-$	−0,886
5.	$Zn\,OH)_2 + 2e \rightarrow Zn + 2\,OH^-$	−0,83
6.	$Fe(OH)_2 + 2\,e \rightarrow Fe + 2\,OH^-$	−0,463
7.	$H^+ + H_2O + 2\,e \rightarrow H_2 + OH^-$	−0,414
8.	$Cd(OH)_2 + 2e \rightarrow Cd + 2\,OH^-$	−0,395
9.	$Co(OH)_2 + 2\,e \rightarrow Co + 2\,OH^-$	−0,316
10.	$Fe_3O_4 + H_2O + 2\,e \rightarrow 3\,FeO + 2\,OH^-$	−0,315
11.	$Ni(OH)_2 + 2e \rightarrow Ni + 2\,OH^-$	−0,306
12.	$Fe(OH)_3 + e \rightarrow Fe(OH)_2 + OH^-$	−0,146
13.	$PbO + H_2O + 2\,e \rightarrow Pb + 2\,OH^-$	−0,136
14.	$Cu_2O + H_2O + 2e \rightarrow 2\,Cu + 2\,OH^-$	+0,056
15.	$CuO + H_2O + 2e \rightarrow Cu + 2\,OH^-$	+0,156
16.	$Cu(OH)_2 + 2e \rightarrow Cu + 2\,OH^-$	+0,19
17.	$AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$	+0,22
18.	$O_2 + 2H_2O + 2e \rightarrow H_2O_2 + 2\,OH^-$	+0,268
19.	$Hg_2Cl_2 + 2e \rightarrow 2\,Hg + 2\,Cl^-$	+0,27
20.	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	+0,36
21.	$Mn(OH)_3 + e \rightarrow Mn(OH)_2 + OH^-$	+0,514
22.	$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$	+0,534
23.	$CrO_4^{2-} + 4\,H_2O + 3e \rightarrow Cr(OH)_3 + 5\,OH^-$	+0,560
24.	$O_2 + 2H^+ + 4e \rightarrow 2OH^-$	+0,815
25.	$Br_2 + 2\,e \rightarrow 2Br^-$	+1,09
26.	$MnO_4^- + 2\,H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4\,OH^-$	+1,140
27.	$H_2O_2 + 2e \rightarrow 2\,OH^-$	+1,356
28.	$Cl_2 + 2\,e \rightarrow 2\,Cl^-$	+1,36
29.	$O_3 + H^+ + 2e \rightarrow O_2 + OH^-$	+1,654
30.	$S_2O_3^{2-} + 2e \rightarrow 2\,SO_4^{2-}$	+2,05
31.	$F_2 + 2e \rightarrow 2F^-$	+2,85
	Medii acide ($pH = 0$)	
32.	$2\,H^+ + 2\,e \rightarrow H_2$	±0,00
33.	$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	+0,771
34.	$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightarrow HNO_2 + H_2O$	+0,94
35.	$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2\,H_2O$	+0,96
36.	$ClO_3^- + 3H^+ + 2e \rightarrow HClO_2 + H_2O$	+1,21
37.	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	+1,229
38.	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\,e \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$	+1,33
39.	$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
40.	$Mn^{3+} + e \rightarrow Mn^{2+}$	+1,51

TABELUL 2.5. (continuare)

Nr.	*Reacție catodică*	*Potențial, V*
	Medii alcaline ($pH = 14$)	
41.	$Mg(OH)_2 + 2e \rightarrow Mg + 2\,OH^-$	−2,69
42.	$H_2AlO_3^- + H_2O + 3e \rightarrow Al + 4\,OH^-$	−2,35
43.	$Mn(OH)_2 + 2e \rightarrow Mn + 2\,OH^-$	−1,55
44.	$2\,H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$	−0,828
45.	$FeCO_3 + 2e \rightarrow Fe + CO_3^{2-}$	−0,756
46.	$ClO_3^- + H_2O + 2e \rightarrow ClO_2^- + 2OH^-$	+0,33
47.	$ClO_4^- + H_2O + 2e \rightarrow ClO_3^- + 2OH^-$	+0,36
48.	$O_2 + 2\,H_2O + 4e \rightarrow 4\,OH^-$	+0,401
49.	$ClO_2^- + H_2O + 2e \rightarrow ClO^- + 2\,OH^-$	+0,66
50.	$O_3 + H_2O + 2e \rightarrow O_2 + 2\,OH^-$	+1,24

Potențialul reversibil al reacției anodice — ionizarea metalului — se calculează cu *relația lui* Nernst (1.162).

Reacțiile catodice de depolarizare pot fi: reducerea hidrogenului, reducerea oxigenului, reducerea diferitelor substanțe chimice cu caracter oxidant.

Potențialul reversibil al reacției de degajare a hidrogenului (2.13) se calculează cu relația:

$$E_H = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}}, \qquad (2.20)$$

unde a_{H^+} este activitatea (concentrația) ionilor de hidrogen din soluție, iar p_{H_2} — presiunea parțială a hidrogenului gazos.

La $p_{H_2} = 1$ at și temperatura de 25°C:

$$E = 0{,}059 \text{ lg } a_{H^+} \text{ sau } E = -\,0{,}059\ pH, \qquad (2.21)$$

unde pH este logaritmul cu semn schimbat al activității (concentrației) ionilor de hidrogen din soluție.

Coroziunea cu reducerea ionilor de hidrogen se întîlnește în cazul metalelor cu potențiale electronegative, ca de exemplu coroziunea cadmiului în soluție de acid sulfuric, care decurge după următoarea schemă:

Proces anodic: $Cd - 2e \rightarrow Cd^{2+}$

Proces catodic: $2\,H^+ + 2\,e \rightarrow 2\,H \rightarrow H_2$

Produse de coroziune: $CdSO_4$.

Potențialul reversibil al reacției de reducere a oxigenului conform ecuației (2.14) este dat de următoarea relație :

$$E_{O_2} = E^\circ_{O_2} - 0{,}059 \lg a_{OH^-}, \qquad (2.22)$$

unde $E^\circ_{O_2} = 0{,}401$ volți este potențialul standard al electrodului de oxigen.

Relația (2.22) mai poate fi scrisă în funcție de pH-ul soluției sub forma :

$$E_{O_2} = 1{,}229 - 0{,}059\ pH. \qquad (2.23)$$

Un exemplu de coroziune cu reducere de oxigen este atacul fierului în soluții neutre sau alcaline aerate, care decurge conform schemei de reacție :

Proces anodic: $Fe - 2\,e \rightarrow Fe^{2+} \xrightarrow{+nH_2O} Fe^{2+} \cdot nH_2O$

Proces catodic: $1/2O_2 + H_2O + 2\,e \rightarrow 2\,OH^-$

Produse de coroziune: FeO, $Fe(OH)_2$.

Potențialul de echilibru al reacției catodice de reducere a unor substanțe cu caracter oxidant poate fi calculat cu relația :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \qquad (2.24)$$

în care E° este potențialul redox standard, iar a_{ox}, a_{red} — activitatea (concentrația) formei oxidate respectiv a formei reduse, aflate în soluție.

Acest caz se întîlnește la metalele al căror potențial de electrod este mai negativ decît cel al ionilor săi din soluție. Este cazul fierului în sulfat feric.

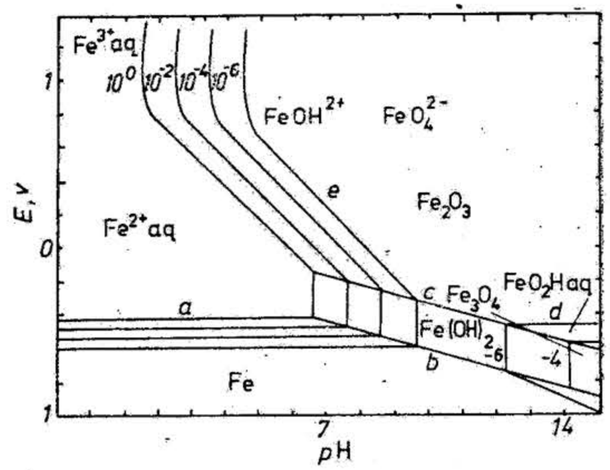
Proces anodic: $Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$

Proces catodic: $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$

Produse de coroziune: $FeSO_4$

Din cele expuse mai sus se constată că stabilitatea termodinamică a metalelor și a produselor lor de coroziune este dependentă de potențial și de pH-ul soluției. Reprezentînd grafic în coordonate potențial-pH echilibrul dintre metal, ionii săi și oxizii formați în condiții izoterme se obțin diagramele de stabilitate termodinamică, denumite și *diagrame* P o u r b a i x, după numele savantului care le-a realizat

Fig. 2.8. *Diagrama* **P o u r b a i x pentru sistemul fier-apă la 25°C.**



prima dată. În figura 2.8 este prezentată o diagramă de stabilitate termodinamică pentru sistemul Fe/H_2O la 25°C. Liniile reprezintă echilibrul dintre două specii chimice diferite, iar suprafețele delimitate de ele indică domeniile de stabilitate termodinamică ale speciilor, pentru patru concentrații ale ionilor Fe^{2+} în soluție (10°, 10^{-2}, 10^{-4}, 10^{-6}).

Liniile orizontale (a) corespund echilibrului unei reacții cu schimb de electroni, fără participarea ionilor H^+ și OH^-, deci sînt independente de pH-ul soluției. Acestea sînt :

$$Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2\,e\ ;\quad Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e \qquad (2.25)$$

Liniile verticale (b) corespund echilibrului unei reacții cu participarea ionilor OH^- și H^+, dar fără schimb de electroni. De exemplu :

$$Fe^{2+} + 2\,H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2H^+ \qquad (2.26)$$

Liniile oblice (c, d, e) corespund echilibrului reacțiilor chimice cu participarea ionilor OH^- și H^+ și cu schimb de electroni. Ca exemplu avem reacția :

$$2\,Fe^{2+} + 3\,H_2O \rightleftarrows Fe_2O_3 + 6\,H^+ + 2\,e \qquad (2.27)$$

Diagrama poate fi reprezentată simplificat, dacă în locul familiilor de drepte se trasează cîte o dreaptă limită. Considerînd neglijabilă viteza de coroziune a fierului, necesară pentru a atinge concentrația de echilibru de 10^{-6} ioni g/l Fe, orizontalele a pot fi înlocuite cu dreapta inferioară (-6) ; în mod analog se procedează și cu celelalte drepte.

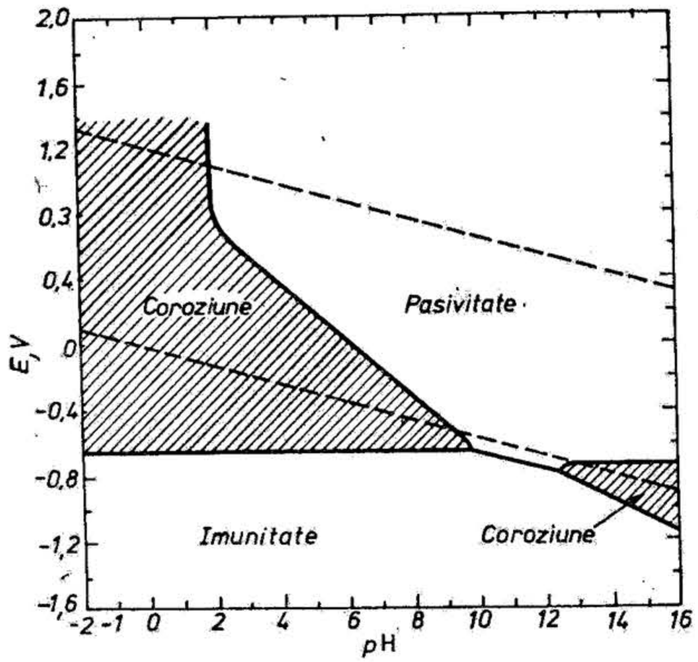


Fig. 2.9. **Delimitarea domeniilor de stabilitate, coroziune și pasivitate a fierului.**

Astfel, suprafața diagramei este divizată în trei domenii (fig. 2.9): *de imunitate*, unde reacția de ionizare a fierului nu este posibilă termodinamic; *de coroziune*, unde ionizarea metalului este posibilă; *de pasivitate*, unde ionizarea metalului este termodinamic posibilă dar nu se produce din cauza formării unei pelicule pasivante pe suprafața metalului.

Diagramele P o u r b a i x permit să se stabilească numai posibilitatea termodinamică a desfășurării unei reacții de coroziune. Completarea lor cu date cinetice dă o orientare reală asupra amplorii distrugerii metalului în mediul dat.

2.5.3. Cinetica coroziunii electrochimice

Reacțiile electrochimice implică transfer de ioni și electroni prin interfață, sub influența unei diferențe de potențial electric, care există între faze și cuprind mai multe etape: *transportul agentului corosiv spre limita metal/soluție, reacția de transfer de sarcină, transportul produselor de reacție spre interiorul soluției.* Viteza globală a procesului este determinată de viteza stadiului mai lent.

Considerăm cazul unui metal pur, omogen, imersat într-o soluție acidă sau în alt electrolit cu conductivitatea mare. Acesta ia spontan un potențial mixt (E_{cor}), constant în timp, la care oxidarea

metalului și reducerea depolarizantului au loc cu aceeași viteză i_{cor} (fig. 2.10). Pe diagramă nu s-a mai trasat ramura catodică a curbei *1* și ramura anodică a curbei *2*, curenții respectivi fiind neglijabili.

Atunci cînd prin sistemul electrochimic de coroziune trece un curent electric (de la o sursă exterioară sau generat de sistem, în urma proceselor de electrod) starea de echilibru a metalului este deranjată și are loc deplasarea potențialului de la valoarea sa de echilibru. Se zice că electrodul s-a polarizat. La polarizare catodică, potențialul se deplasează spre valori mai electronegative (E_1, fig. 2.10), viteza de dizolvare a metalului scade, iar viteza reacției de reducere a oxigenului crește. În cazul polarizării anodice la un potențial E_2, dizolvarea metalului se va intensifica, iar descărcarea hidrogenului va decurge în proporție mult mai mică. Aceste fenomene stau la baza metodelor electrochimice de protecție anticorosivă.

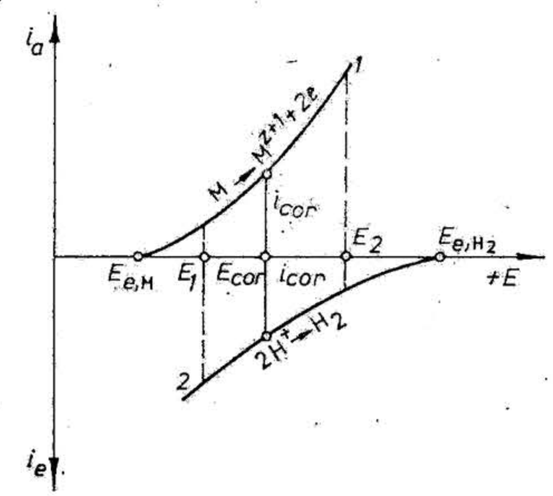


Fig. 2.10. **Diagrama simplificată de coroziune a sistemului metal/soluție acidă:**
1—curba de polarizare anodică a metalului;
2—curba de polarizare catodică a agentului oxidant.

Polarizarea unui sistem electrochimic determină reducerea apreciabilă a vitezei de coroziune. Polarizarea poate să afecteze procesul anodic sau procesul catodic, iar uneori ambele procese.

Reacția de ionizare a metalului (procesul anodic al coroziunii) de obicei nu se desfășoară cu polarizație apreciabilă, în afară de metalele din grupa fierului (fier, cobalt, nichel) a căror dizolvare este însoțită de o polarizație ridicată. *Procesul anodic poate fi puternic frînat prin formarea pe suprafața metalului a peliculelor de oxizi sau de oxigen adsorbit (pasivare).* Astfel se explică rezistența excelentă la coroziunea atmosferică a nichelului, cromului, aluminiului.

În cazul reacției catodice prin depolarizare cu hidrogen, etapa lentă este transferul de sarcină. Cu cît valoarea supratensiunii hidrogenului este mai mică cu atît viteza de coroziune va fi mai mare. De aceea, prezența unor incluziuni de platin, paladiu, fier, nichel — metale pe care hidrogenul se descarcă cu supratensiune mică — intensifică considerabil coroziunea zincului și aluminiului în acizi.

În procesele de coroziune prin depolarizare cu oxigen etapa lentă este atît transferul de sarcină, cît și difuziunea oxigenului spre catod.

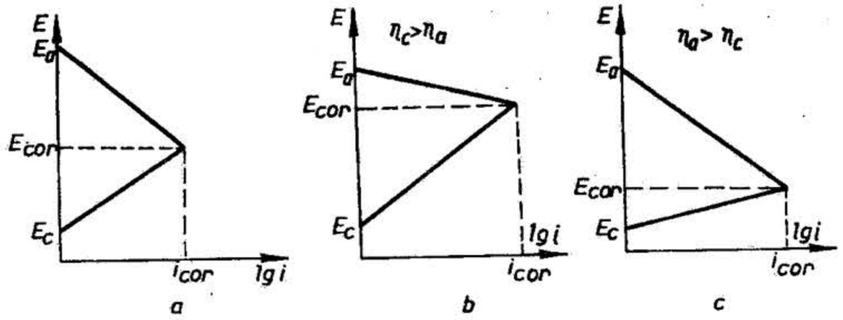


Fig. 2.11. **Diagrama simplificată de coroziune (E v a n s):**
a—control mixt ; *b*—control anodic ; *c*—control catodic.

Aceste procese vor fi accelerate prin mărirea vitezei de agitare a soluției. Cînd depolarizantul este o substanță oarecare — viteza coroziunii va crește odată cu creșterea concentrației oxidantului.

Dacă acceptăm spre simplificare o variație liniară a potențialului cu creșterea densității de curent, obținem diagrama simplificată de coroziune, denumită *diagrama* E v a n s (fig. 2.11). În ordonată se trec în ordine crescătoare potențialele procesului anodic (E_a) și procesului catodic (E_c) iar în abscisă valoarea curentului. Coordonatele punctului de intersecție al curbelor de polarizare anodică și catodică dau potențialul de coroziune (E_{cor}) și curentul maxim de coroziune (i_{cor}).

Cînd polarizarea se produce preponderent asupra procesului anodic *coroziunea* decurge *sub control anodic* (fig. 2.11, *b*). În acest caz potențialul staționar se apropie ca valoare de potențialul reacției catodice. Coroziunea plumbului în acid sulfuric, a magneziului în apă și a fierului în soluție de cromat reprezintă exemple tipice de coroziune, ce decurge sub control anodic.

Coroziunea decurge *sub control catodic* (fig. 2.11, *c*) cînd procesul catodic prezintă polarizare mare. Potențialul staționar are o valoare apropiată de potențialul de echilibru al reacției anodice. Este cazul coroziunii zincului în acid sulfuric sau a fierului în apă.

Frecvent se ajunge la un *control mixt anodic-catodic* (fig. 2.11, *a*) cum este coroziunea în stare pasivă a aluminiului, oțelului inoxidabil, fierului în medii oxidante.

Coroziunea în soluții cu rezistență chimică foarte mare are loc sub *control ohmic*; procesul decurge foarte lent iar variațiile polarizațiilor nu influențează viteza de coroziune. Procesul se accelerează, în schimb, pe măsură ce conductivitatea mediului crește.

Este important să se cunoască *sub ce fel de control se află un sistem de coroziune pentru a se alege metoda cea mai eficace de reducere a coroziunii prin mărirea polarizării.*

Suprafețele omogene constituie un caz limită, foarte rar întîlnit în practică (la mercur, amalgame).

Metalele și aliajele tehnice nu sînt omogene. *Caracterul eterogen* al structurii sau al suprafeței metalice poate decurge din numeroase cauze : structura policristalină (eterogenitate fizică), prezența incluziunilor de impurități (eterogenitate chimică), discontinuitățile unor pelicule de oxizi, repartizarea neuniformă a tensiunilor interne etc.

Neomogenitățile prezente pe suprafața metalului permit formarea unor pile, prin polii cărora se scurge un curent proporțional cu viteza de dizolvare a metalului de bază. Ca exemplu poate fi luată coroziunea zincului, impurificat cu un metal mai electropozitiv — cupru — în mediu acid. Reacțiile care pot avea loc în acest sistem electrochimic sînt : ionizarea zincului (curba *3*, fig. 2.12), descărcarea hidrogenului pe zinc (curba *1*), pe cupru (curba *2*) și pe zincul impurificat (curba *3*).

Potențialul mixt ce se stabilește pe zincul impurificat este deplasat spre valori mai electropozitive decît potențialul staționar ce apare în cazul zincului pur, fapt care accelerează coroziunea zincului.

Metalul eterogen poate fi considerat ca o pilă cu electrozii scurtcircuitați. Fracțiunea de curent care trece de la suprafața zincului la cea a cuprului se numește *curent local de coroziune* al pilei Zn-Cu. Re-

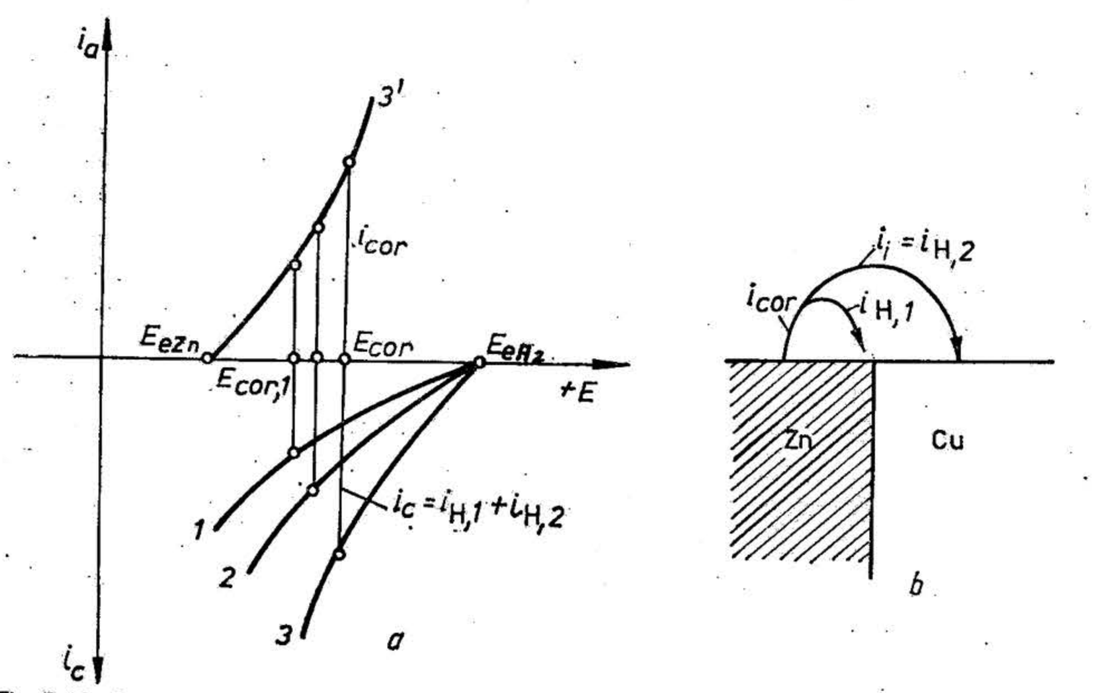


Fig. 2.12. **Diagrama de coroziune (*a*) și circulația curentului local (*b*) în cazul coroziunii unui metal eterogen (zinc impurificat cu cupru), în soluție acidă.**

zultă că pe suprafețe eterogene, poate să apară *o localizare pronunțată a reacțiilor anodice* și *catodice*.

În cazul în care impuritatea prezintă o polarizare mare pentru procesul de degajare a hidrogenului, viteza de coroziune a metalului de bază se va micșora. Astfel se explică reducerea dizolvării zincului amalgamat, fenomen exploatat la fabricarea anozilor pentru pilele galvanice.

Sistemul format din două metale de natură diferită *în contact*, acoperite cu un strat de electrolit, poate fi considerat o *pilă galvanică cu electrozi scurtcircuitați*. Dacă potențialul reversibil al metalului mai electronegativ este suficient de mare, atunci potențialul staționar de coroziune ce se stabilește va fi mai negativ decît potențialul reversibil al metalului electropozitiv. În această situație cel de-al doilea metal nu se mai dizolvă, fiind protejat de primul metal, care-și intensifică dizolvarea. Astfel, aluminiul este puternic atacat în contact cu oțelul, staniul, fonta, cuprul, alama, bronzul, aliajele nichelului.

Prevenirea coroziunii de contact intermetalic se face prin izolarea suprafețelor metalice, cu ajutorul acoperirilor protectoare.

2.5.4. Pasivarea metalelor

Pasivitatea reprezintă o stare de maximă rezistență a metalelor sau aliajelor termodinamic active în mediul dat, ca rezultat al frînării reacției anodice, *determinată de formarea unor straturi subțiri protectoare pe suprafața metalică*. Pasivarea este deci *inhibarea cinetică avansată a reacției de ionizare*, în urma căreia metalele se comportă ca fiind nobile, neatacabile.

Pasivarea unui metal poate fi realizată, fie *prin polarizare anodică* (cu ajutorul unui curent electric), fie prin *cufundarea metalului în agenți chimici*, cu proprietăți oxidante corespunzătoare.

Tendința metalelor de a trece în stare pasivă depinde de natura lor. Metalele cu cea mai pronunțată tendință de pasivare sînt : cromul, fierul, nichelul, molibdenul, aluminiul, tantalul, niobiul, wolframul ; ele se pasivează spontan în atmosferă, acoperindu-se cu un strat izolator de oxid. În stare pasivă, metalele sînt imune la coroziune atîta timp cît pelicula de pasivare nu se deteriorează.

Unele metale se *pasivează în agenți oxidanți puternici*. De exemplu plumbul se pasivează în acid sulfuric, acoperindu-se cu un strat protector de sulfat de plumb iar magneziul și nichelul se pasivează în soluții alcaline.

Se cunosc și metale care se pasivează în medii puternic agresive: magneziul se pasivează în acid fluorhidric iar molibdenul și niobiul în acid clorhidric.

Cu cît concentrația agentului pasivant sau intensitatea curentului anodic este mai ridicată cu atît metalul ia un potențial mai pozitiv. În condiții prea energice de pasivare metalul se poate depasiva, devenind din nou solubil. Acest proces a primit denumirea de *transpasivare*.

Oțelul inoxidabil la potențiale anodice mari sau în medii oxidante puternice (amestec de acid azotic și bicromat de potasiu) se află în stare activă, deoarece pelicula protectoare de Cr_2O_3 se dizolvă în urma trecerii cromului în stare hexavalentă, conform reacției :

$$2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e \qquad (2.28)$$

Pentru a caracteriza comportarea electrozilor metalici din punct de vedere al pasivizării se utilizează curbele anodice de polarizare (curbe de pasivare). O astfel de curbă este prezentată în figura 2.13. Pornind de la potențialul staționar curba redă dizolvarea anodică a metalului pînă la o valoare maximă a curentului (i_p) la care creșterea mai departe a potențialului are ca efect o scădere bruscă a vitezei de coroziune pînă la valori foarte mici (i_{pas}), apoi rămîne independentă de potențial. La potențiale mai pozitive decît potențialul de transpasivare E_{tr} curentul începe să crească datorită descărcării ionilor OH^- și dizolvării metalului la valența superioară. Diagrama potențial-curent a unui metal activ-pasiv poate fi împărțită în trei regiuni distincte : *activă, pasivă și transpasivă*. Parametrii cei mai importanți, care caracterizează starea de pasivitate sînt : *potențialul critic de pasivare* (E_p), *densitatea curentului critic de pasivare* (i_p) și *densitatea curentului de dizolvare în stare pasivă* (i_{pas}).

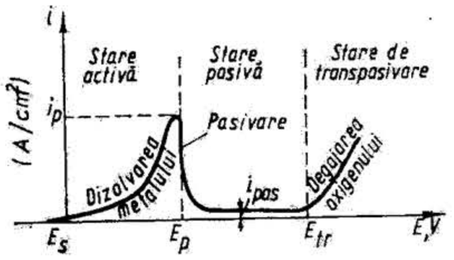


Fig. 2.13. Pasivarea unui metal prin polarizare anodică.

Mecanismul pasivării este explicat prin mai multe teorii :

Teoria peliculei de fază susține că *pasivarea metalelor este determinată de prezența pe suprafața lor a unor pelicule de oxid subțiri*, fără pori și bune conducătoare de curent, care izolează metalul de mediul agresiv.

Totuși, experimental, s-a observat că pentru pasivarea totală a suprafeței metalice nu este necesară acoperirea întregii suprafețe metalice cu un strat protector. Astfel coroziunea platinei în acid clorhidric se micșorează de 10 ori la o acoperire de numai 6% din suprafață cu oxigen adsorbit.

Teoria peliculei de adsorbție consideră că *pasivarea metalului este determinată de prezența pe suprafața lui a unui strat de atomi sau molecule adsorbite* (monostrat, sau chiar fracțiuni de monostrat). Pasivarea constă în frînarea cinetică a reacției anodice ca rezultat al interacțiunii de chemosorbție a atomilor din rețeaua metalică cu mediul agresiv. Pelicula de chemosorbție se formează datorită reactivității mari a metalelor și compușilor metalici care este datorată atomilor cu straturi electronice incomplete. Această configurație este specifică pentru metalele tranziționale, la care electronul de valență se găsește pe penultimul sau antepenultimul înveliș electronic.

Din punct de vedere practic este util ca intensitatea curentului în stare pasivă (i_{pas}) să fie foarte mică iar domeniul de pasivitate să fie cît mai larg.

Instalarea și menținerea stării pasive este influențată de o serie de factori : natura și concentrația soluției, temperatura, timpul, densitatea de curent, agitarea soluției.

Unele metale se pasivează mai ușor în mediu alcalin (Fe, Ni, Co), *altele în mediu acid* (Mo, W).

Prezența în soluție a anionilor bogați în oxigen (azotat, cromat, clorat, bicromat) contribuie la *realizarea filmului protector. Ionii halogen, în special ionii* Cl^- *împiedică apariția stării pasive.* Ei produc coroziune în pitting chiar în domeniul de pasivitate.

Temperatura influențează apariția stării pasive. Astfel, cuprul în acid azotic concentrat se dizolvă la temperatura obișnuită, dar se pasivează la −11°C.

Pasivarea apare la o anumită densitate caracteristică fiecărui metal și pentru fiecare condiție de lucru. Există o *interdependență între densitatea critică de curent și timpul de pasivare.* Astfel, într-o soluție 1 *N* H_2SO_4 la 290 mA/cm² fierul devine pasiv în 12,5 secunde pe cînd la o densitate de 15 mA/cm² timpul crește la 848 secunde.

Agitarea soluției, mișcarea electrodului sau ridicarea temperaturii măresc timpul necesar pentru pasivare la densitate de curent dată.

Fenomenul pasivității metalelor are o importanță cu totul deosebită pentru stabilitatea chimică a metalelor. Un metal cu un caracter electrochimic atît de electronegativ cum este aluminiul, de pildă, nu ar avea nici o utilizare practică dacă nu ar fi pasiv în contact cu numeroase medii corosive.

Posibilitatea de aducere în stare pasivă a multor metale prin polarizare anodică oferă o cale convenabilă de combatere a coroziunii.

2.5.5. Factorii care influențează coroziunea electrochimică

Coroziunea electrochimică este influențată de factori legați de *natura metalului și compoziția aliajului*, factori legați de *natura soluției agresive* și factori legați de *condițiile* în care are loc atacul. De cele mai multe ori acțiunea lor se manifestă simultan, fiind foarte greu să se aprecieze influența unui singur factor.

Natura metalului. Se consideră că un metal se corodează într-un mediu dat dacă potențialul său reversibil este mai mic decît potențialul oricărui proces catodic posibil.

Cu cît metalul este mai pur și mai omogen cu atît este mai rezistent la coroziune.

Stabilitatea aliajelor în diferite medii agresive *depinde de compoziția chimică și de structura lor* ; cele mai *stabile* sînt *cele cu structură de soluție solidă.* În cazul soluțiilor solide ce constau dintr-un metal stabil și unul instabil în mediul corosiv, *componentul mai nobil exercită o acțiune protectoare* asupra celuilalt metal, aliajul fiind stabil la coroziune. Această acțiune de protecție se manifestă în salturi și numai în cazul în care fracțiunea atomică a componentului mai nobil constituie $n/8$ din numărul total de atomi ai ambelor metale (n fiind un număr întreg cuprins între 1 și 7). La atingerea acestor concentrații de metal mai nobil denumite *trepte de rezistență* viteza de coroziune scade în salturi. De exemplu, la oțelurile cu crom scăderea apreciabilă a vitezei de coroziune într-un mediu apare cînd conținutul de crom este de 12,5 ; 25 și 37,5 atom-procente adică 11,8 ; 23,7 și 35,8% (în greutate). În tabelul 2.6 sînt prezentate treptele de rezistență a unor soluții solide formate din doi componenți. Unele sisteme prezintă mai multe trepte de rezistență în funcție de mediul agresiv.

TABELUL 2.6

Treptele de rezistență ale unor soluții solide

Aliajul	*Componentul de aliere*	*Treptele de rezistență (fracții atomice)*	*Aliajul*	*Componentul de aliere*	*Treptele de rezistență (fracții atomice)*
Ag-Au	Au	2/8 ; 4/8	Fe-V	V	4/8
Ag-Pd	Pd	4/8	Mg-Ag	Ag	7/8
Au-Pd	Pd	4/8	Mg-Cd	Cd	1/8 ; 2/8
Cu-Au	Au	1/8 ; 2/8 ; 4/8	Mn-Ag	Ag	6/8
Cu-Pd	Pd	2/8 ; 4/8	Zn-Ag	Ag	2/8
Fe-Si	Si	2/8	Zn-Au	Au	4/8
Fe-Cr	Cr	1/8 ; 2/8 ; 3/8	Ni—Pt	Pt	2/8

Aliajele cu structură eterogenă (ce conțin compuși intermetalici) sînt în general *mai puțin rezistente la coroziune* decît soluțiile solide.

Existența neomogenităților chimice ale fazei metalice constituie o sursă esențială de formare la suprafața metalului a unor poziții preponderent anodice sau catodice, care condiționează dizolvarea selectivă a componentului mai electronegativ. Prezența într-un aliaj a mai multor metale cu tendințe diferite de dizolvare poate determina micșorarea rezistenței sale. Este cazul *dealierii* ce apare prin dizolvarea selectivă a nichelului din oțeluri, a staniului, aluminiului și nichelului din aliajele cu cupru. Fenomenul este periculos deoarece micșorează rezistența mecanică a construcțiilor metalice.

Modificarea structurii microcristaline în timpul tratamentelor termice, poate determina în funcție de temperatura la care se face tratamentul, de tipul fazelor formate și de modul de răcire, localizarea pozițiilor anodice și catodice pe suprafața metalului sau aliajului.

Creșterea gradului de prelucrare a suprafeței metalelor *mărește rezistența la coroziune*, în special în perioada inițială mai ales în cazul coroziunii atmosferice a metalelor și aliajelor pasivabile, deoarece pe o suprafață fin prelucrată peliculele protectoare se formează mai ușor și sînt mai compacte decît pe o suprafață rugoasă.

Tabelul 2.7 redă influența metodei de prelucrare a suprafeței asupra rezistenței la coroziune a oțelului carbon în atmosferă umedă.

Suprafața proaspăt prelucrată este mai puțin rezistentă la coroziune; după ce a stat un timp în contact cu aerul și s-a format pelicula protectoare naturală, rezistența la coroziune ia valoarea normală. De aceea, piesele de precizie proaspăt prelucrate sînt manipulate cu

TABELUL 2.7

Rezistența la coroziune a oțelului carbon în funcție de modul de finisare al suprafețelor

Metoda de finisare	*Timpul pînă la începerea coroziunii, zile*
Lustruirea cu postav	28
Lustruirea cu hîrtie șmirghel :	
— nr. 5 %	20
— nr. 1 %	10
Prelucrare cu pila	10
Prelucrare la strung	10

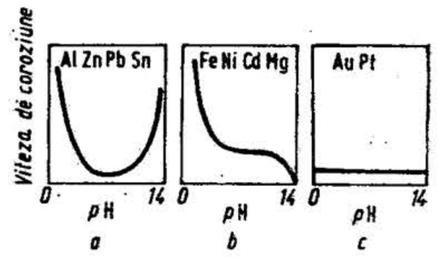


Fig. 2.14. **Diagrame tipice reprezentînd dependența vitezei de coroziune de aciditatea (pH-ul)** soluției.

grijă iar uneori sînt pasivate în băi pe bază de acid fosforic și acoperite cu unsori neutre.

— **Natura soluției agresive** poate influența prin concentrația ionilor de hidrogen (*p*H), conținutul în săruri și prin prezența unor acceleratori sau inhibitori ai coroziunii.

Aciditatea (pH-ul) soluției influențează în două moduri coroziunea metalelor :

— modifică procesul de reducere catodică ; mărirea acidității mediului ușurează depolarizarea catodică ;

— modifică gradul de solubilitate al produselor de coroziune în domeniul în care produsele de coroziune sînt greu solubile, ele se depun pe suprafața metalului și de cele mai multe ori îl protejează.

În funcție de dependența vitezei de coroziune de *p*H-ul soluției, metalele pot fi împărțite în trei grupe :

— metale amfotere care se dizolvă în mediu acid și mediu bazic, viteza de coroziune este scăzută în mediu neutru (fig. 2.14, *a*) :

$$Zn + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\,;\quad Zn + 2\,NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + H_2 \qquad (2.29)$$

— metale solubile numai în medii acide ; stabilitatea lor crește cu creșterea valorii *p*H-ului (fig. 2.14, *b*) :

$$Cd + H_2SO_4 \rightarrow CdSO_4 + H_2 \qquad (2.30)$$

Totuşi, fierul la concentraţii mari alcaline este atacat mai ales la temperaturi ridicate — pelicula de hidroxid feros se dizolvă şi fierul suferă o coroziune intercristalină, denumită *fragilizare alcalină*, legată de formarea unui anion complex, conform reacţiei :

$$Fe + 2\,NaOH + 2\,H_2O \rightarrow Na_2[Fe(OH)_4] + H_2 \qquad (2.31)$$

— *metale nobile* a căror viteză de coroziune este foarte mică şi practic independentă de *p*H-ul soluţiei (fig. 2.14., *c*).

Oxigenul molecular, inevitabil prezent în toate soluţiile aerate poate avea două acţiuni contradictorii :

— accelerează coroziunea prin depolarizare catodică ;

— măreşte stabilitatea peliculelor protectoare pe suprafaţa metalului.

La concentraţii mici şi medii de oxigen, predomină rolul de agent accelerator al coroziunii ; la concentraţii mari de oxigen predomină rolul de agent pasivator. Excepţie fac : aluminiul şi unele metale tranziţionale, care se pasivează uşor la orice concentraţie a oxigenului în soluţie.

Un tip de coroziune frecvent întîlnit în practică, în care rolul principal îl au variaţiile de concentraţie ale oxigenului de-a lungul suprafeţei metalice este *coroziunea cu aerare neuniformă sau cu aerare diferenţială*. Astfel, atunci cînd pe suprafaţa fierului se află o picătură de apă, coroziunea se produce în centrul picăturii, iar metalul din vecinătatea perimetrului ei rămîne neatacat (fig. 2.15). Aceleaşi procese au loc în adînciturile pieselor metalice, în locurile de îmbinare prin nituiri, la instalaţiile parţial cufundate în lichidul în repaus (rezervoare, închideri hidraulice ale gazometrelor).

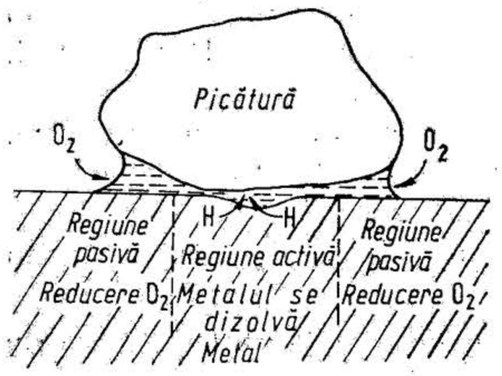


Fig. 2.15. **Atacul localizat datorat aerării diferenţiale a suprafeţei metalice sub picătura de apă.**

O influenţă deosebită asupra proceselor de coroziune o au unele substanţe, prezente chiar în proporţii mici în electrolit, accelerînd sau reducînd coroziunea.

Orice substanţă care adăugată în electrolit exercită o acţiune depolarizantă asupra unui proces de electrod va funcţiona ca *accelerator de coroziune*. Drept acceleratori se consideră ionii de halogen (Cl^-, Br^-, I^-), unii ioni metalici avînd două valenţe (Fe^{2+}, Fe^{3+}) precum şi agenţii de complexare (cianuri).

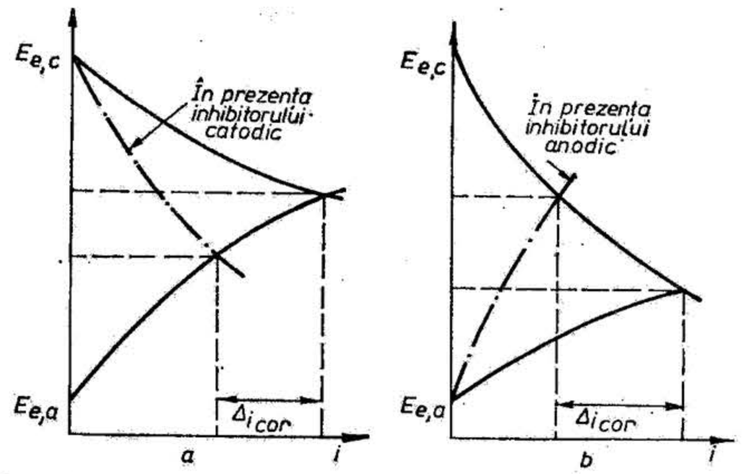


Fig. 2.16. **Efectul inhibitorului asupra vitezei (curentului) de coroziune.**

Halogenii împiedică pasivarea metalelor sau distrug peliculele de pasivare, producînd coroziunea metalelor în pitting. Agenţii de complexare reduc mult concentraţia de echilibru a ionilor metalici, accelerînd ionizarea metalului.

Inhibitorii sînt substanţe anorganice (fosfaţi, cromaţi etc.) sau substanţe organice (amine, piridina, tiouree etc.) care frînează procesul de coroziune, micşorînd considerabil viteza reacţiei catodice (fig. 2.16, *a*) sau a procesului anodic (fig. 2.16, *b*).

Condiţiile în care se desfăşoară coroziunea. Cei mai importanţi factori legaţi de condiţiile în care se desfăşoară coroziunea sînt : *temperatura, presiunea şi viteza de curgere a soluţiei.*

Efectul temperaturii se manifestă în două moduri :

— intensifică ionizarea metalului şi procesul catodic de reducere ;

— accelerează difuzia ionilor prin soluţie, micşorînd polarizaţia de concentraţie ;

— modifică solubilitatea oxigenului dizolvat în soluţie.

În figura 2.17 este redată influenţa temperaturii asupra sistemului Fe/apă. În sistem închis (curba *1*) viteza de coroziune creşte liniar cu temperatura, pe cînd în sistem deschis se obţine un maxim în jurul temperaturii de 80°C, peste care solubilitatea oxigenului în apă scade intens şi gazul părăseşte faza lichidă (curba *2*).

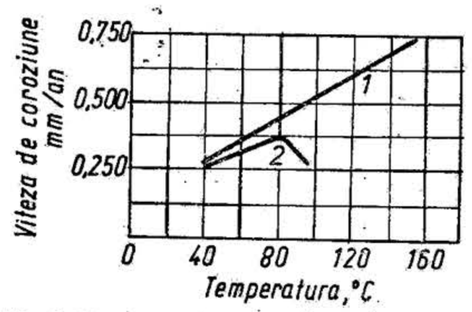


Fig. 2.17. **Viteza de coroziune a sistemului Fe/H_2O în funcţie de temperatură :** *1*—sistem închis ; *2*—sistem deschis.

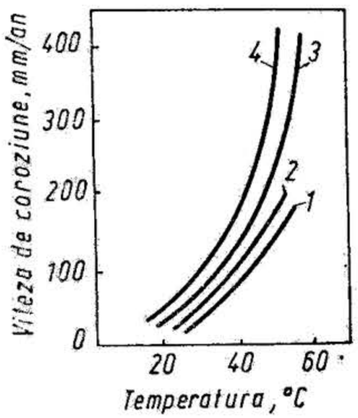


Fig. 2.18. Influența temperaturii asupra coroziunii fierului în acid clorhidric de următoarele concentrații:
1—25 g/l; 2—75 g/l; 3—180 g/l; 4—226 g/l.

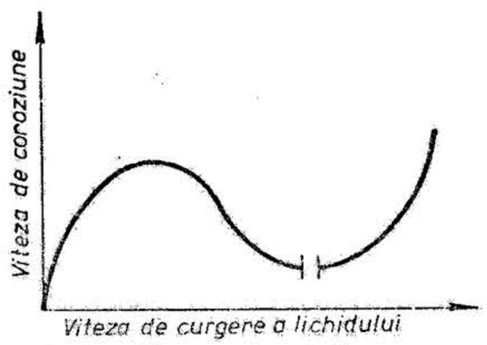


Fig. 2.19. Influența vitezei de curgere a soluției neutre asupra coroziunii fierului.

În cazul coroziunii fierului în acid clorhidric de diferite concentrații, creșterea vitezei procesului cu temperatura este mult mai mare (fig. 2.18).

Sub *acțiunea presiunii* apar tensiuni mari în metal și în același timp crește solubilitatea gazelor (O_2, CO_2, Cl_2 etc.) în soluție. Este cazul coroziunii prin depolarizare cu oxigen manifestată la cazanele de abur de înaltă presiune.

Viteza de curgere a electrolitului exercită influență asupra coroziunii pereților metalici ai utilajelor care funcționează în contact permanent cu lichide în mișcare (agitatoare, pompe, conducte, condensatoare). Acțiunea vitezelor mari de curgere a soluției se manifestă prin distrugerea peliculei pasivante și prin mărirea aportului de oxigen la suprafața metalului.

Influența vitezei de curgere a soluției asupra coroziunii fierului (fig. 2.19) poate fi redată sub forma unei curbe cu un maxim. Deoarece viteza de coroziune în medii neutre este limitată de procesul de reducere al oxigenului, intensificarea coroziunii pe prima porțiune a curbei se explică prin creșterea aportului de oxigen cu accelerarea curgerii. Partea descendentă a curbei se datorește pasivării treptate a fierului în condițiile unui aport suficient de intens de oxigen.

2.5.6. Procese de coroziune în condiții specifice

În funcție de condițiile concrete în care se produce, coroziunea poate fi: *atmosferică*, *subterană*, *microbiologică*, *în prezența solicitărilor mecanice* etc.

Coroziunea atmosferică este una din cele mai răspîndite forme de distrugere a metalului; mecanismul său este de natură electrochimică, la care participă de regulă oxigenul.

Atmosfera, îndeosebi cea urbană și industrială, conține în afara oxigenului și umidității, impurități sub formă de suspensii, particule solide și o anumită cantitate de gaze.

Coroziunea atmosferică uscată este cea mai puțin periculoasă și se produce atunci cînd vaporii de apă aflați în atmosferă nu condensează pe suprafața metalului. În aceste condiții, suprafața metalelor fin prelucrată se întunecă, din cauza formării unor pelicule subțiri de oxid.

Coroziunea umedă, cea mai frecventă formă se produce atunci cînd vaporii de apă existenți în cantitate suficientă în atmosferă se condensează pe suprafața metalului în film subțire și creează condiții de coroziune electrochimică, similară celor de la imersiunea unui metal într-un electrolit. Pelicula de umiditate, absorbită la suprafața metalului conține acizii rezultați prin dizolvarea gazelor agresive din atmosferă:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \text{ și } H_2CO_3 \rightleftarrows 2\,H^+ + CO_3^{2-}$$
$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 \text{ și } H_2SO_3 \rightleftarrows 2\,H^+ + SO_3^{2-} \qquad (2.32)$$

Grosimea peliculelor de umezeală depinde de umiditatea relativă a aerului.

Coroziunea în stratul de umezeală prezintă anumite caracteristici. În primul rînd difuziunea intensă a oxigenului din aer spre suprafața metalului face ca procesul de coroziune atmosferică să decurgă în majoritatea cazurilor prin depolarizare cu oxigen. Numai în cazul unei atmosfere puternic poluate, care formează medii acide depolarizarea decurge prin intermediul ionilor de hidrogen.

În al doilea rînd, din cauza grosimii reduse a filmului de lichid atacul metalului se face în special sub formă de coroziune omogenă.

În mediul rural, unde aerul este mai pur, coroziunea se datorește în special apei. În zonele industriale, coroziunea este cauzată de gazele evacuate, cu precădere bioxidul de sulf, și de funingine. În atmosfera marină coroziunea este agravată de cantitatea mare de săruri din aer.

Viteza proceselor de coroziune atmosferică depinde de prezența impurităților și a gazelor (CO, SO_2, H_2S, NO_2, HCl, Cl_2 etc.) provenite din activitățile industriale, din arderea combustibililor, din

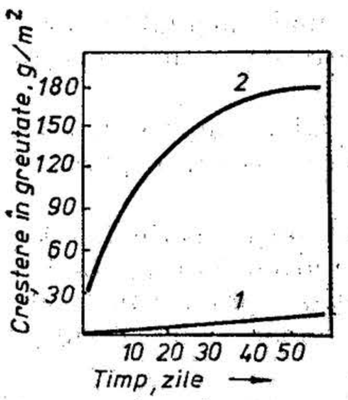


Fig. 2.20. **Coroziunea fierului în:**
1—aer uscat ; *2*—aer cu 0,01% SO_2.

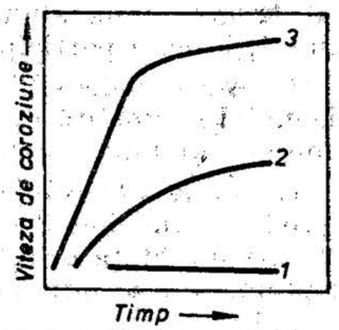


Fig. 2.21. **Coroziunea fierului în aer cu umiditatea 90%, impurificat cu gaze și particule de cărbune și nisip :**
1—aer curat ; *2*—aer impurificat cu cărbune și 0,01% SO_2; *3*—aer impurificat cu 0,01% SO_2 și cu SiO_2.

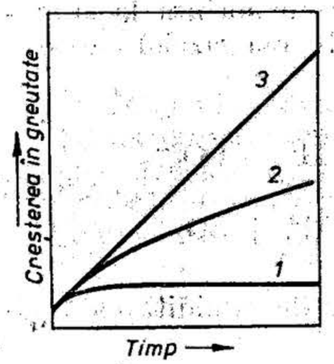


Fig. 2.22. **Coroziunea atmosferică a diferitelor tipuri de metale :**
1—tipul cromului ; *2*—tipul cuprului ; *3*—tipul zincului.

emanațiile de eșapament etc. În figura 2.20 este prezentată intensificarea coroziunii fierului în aerul care conține SO_2.

Coroziunea metalului este apreciabilă în zonele industriale în care atmosfera este impurificată cu particule fine, solide de cărbune, rezultat prin arderea combustibililor sau din industria de prelucrare a metanului, precum și cu particule de SiO_2 provenite, spre exemplu, din industria materialelor ceramice, cimentului și betonului (fig. 2.21).

Din punct de vedere al comportării față de coroziunea atmosferică, metalele pot fi împărțite în trei categorii (fig. 2.22).

1) Tipul cromului, aluminiului și aliajelor lor. În urma formării unor pelicule cu proprietăți protectoare foarte bune, coroziunea se oprește repede (curba *1*). Atmosfera marină, prin acțiunea clorurilor pe care le conține, poate provoca adeseori coroziunea intercristalină a aliajelor din această categorie.

2) Tipul cuprului și plumbului. După un atac inițial puternic, viteza de coroziune începe să scadă în timp datorită formării unui strat protector gros (curba *2*).

3) Tipul zincului, magneziului. La aceste metale peliculele protectoare sînt ușor distruse și viteza de coroziune va crește constant în timp (curba 3).

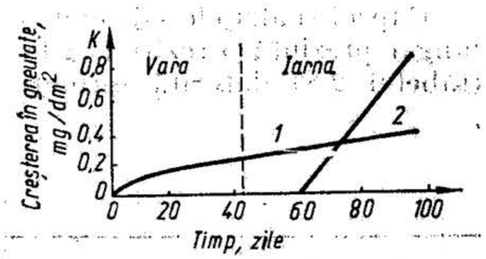


Fig. 2.23. **Influența anotimpului în care a început procesul de coroziune atmosferică :**
1— vara ; *2*— iarna.

Tot prin proprietățile peliculelor protectoare se explică și *influența deosebit de puternică a anotimpului* la care a început coroziunea (fig. 2.23). Atunci cînd metalul începe să se corodeze vara, pelicula de coroziune formată are proprietăți protectoare bune astfel încît ulterior nici în atmosferă mai bogată în SO_2 nu se mai corodează. Peliculele formate iarna, cînd prezența SO_2 în aer este în concentrație mare și umiditatea este mare, au proprietăți protectoare foarte slabe, metalele pe care s-au format corodîndu-se după o lege liniară.

Coroziunea atmosferică a oțelului începe în majoritatea cazurilor la o umiditate relativă a aerului mai mare de 60%, în prezența produselor vechi de coroziune și a impurităților de la suprafața metalului. Ea decurge prin depolarizare cu oxigen și cu formarea unui strat afinat, neprotector de rugină cu compoziția : $x\,FeO \cdot y\,Fe_2O_3 \cdot z\,H_2O$.

În atmosferă cu bioxid de sulf, suprafețele metalice umede adsorb repede acest gaz și are loc coroziunea după următorul mecanism :

$$2\,SO_2 + 2\,H_2O + O_2 \rightarrow 2\,H_2SO_4$$

$$2\,Fe + 2\,H_2SO_4 + O_2 \rightarrow 2\,FeSO_4 + 2\,H_2O \qquad (2.33)$$

$$(Fe^{2+} + SO_4^{2-})$$

$$4\,Fe + 3O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,FeO(OH)$$

Sulfatul feros intră în acțiune cu mediul și cu ionii de fier și este transformat în rugină (FeO(OH)).

Dintre compușii cu azot prezenți în atmosferă o importanță mare o are amoniacul, care accelerează foarte mult viteza de coroziune a oțelului.

Cuprul și aliajele sale expuse în atmosferă la intemperii timp îndelungat prezintă o rezistență la coroziune mai mare decît alte metale (tabelul 2.8) datorită formării unei „patine" verzi, care frînează

TABELUL 2.8

Coroziunea atmosferică a unor metale

Metalul	*Viteza de coroziune*, mm/an			
	Atmosferă rurală	*Atmosferă urbană*	*Atmosferă industrială*	*Atmosferă marină*
Plumb	0,7...1,4	1,3...2,0	1,8...3,7	1,8
Cadmiu	—	2,0...15	15...30	—
Cupru	1,9	1,5...2,9	3,2...4,0	3,8
Nichel	1,1	2,4	4,0...5,8	2,8
Zinc	1,0...3,4	1,0...6,0	3,8...19	2,4...15
Staniu	—	1...5	—	—
Oțel	4,0...60	30...70	40...160	64...250

atacarea ulterioară a metalului. Compoziția acestui strat protector depinde de climat. În atmosfera rurală pelicula se compune din sulfat de cupru cu mici cantități de carbonați bazici.

Cuprul expus în atmosferă ce conține urme de hidrogen sulfurat se distruge rapid ; expus în prealabil la acțiunea aerului curat el devine rezistent, datorită stratului de oxid format. În aerul poluat cu bioxid de sulf, în prezența umezelii are loc un atac puternic :

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

$$2\,Cu + 1/2\,O_2 \rightarrow Cu_2O \qquad (2.34)$$

Oxidul cupros format absoarbe componenții corosivi din atmosferă (SO_2) formînd săruri bazice stabile, cu proprietăți protectoare :

$$2\,Cu_2O + SO_2 + 3/2\;O_2 + 3\,H_2O \rightarrow 3\,Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4 \qquad (2.35)$$

Coroziunea subterană reprezintă *procesul de distrugere a construcțiilor metalice îngropate în sol*, total sau parțial (conducte, rezervoare, stîlpi metalici de susținere etc.).

Coroziunea subterană se datorește fie curenților de dispersie (vagabonzi), fie naturii agresive a solului.

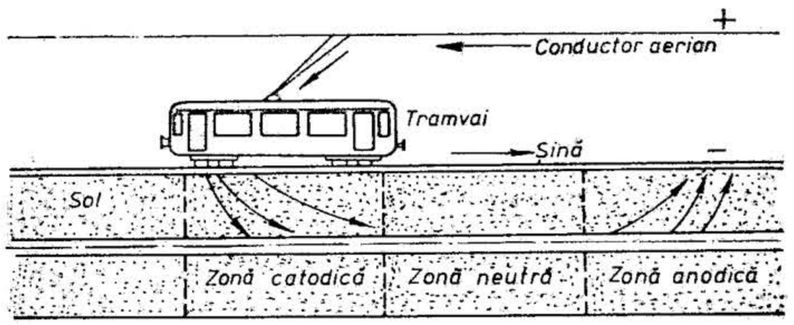


Fig. 2.24. **Schema de principiu a mecanismului coroziunii prin curenți de dispersie.**

Curenții de dispersie provin din scurgerile de la sursele de curent continuu (curentul alternativ practic nu produce coroziune) : căile ferate electrice, tramvaiul, metroul, instalațiile pentru protecția catodică, cuvele de electroliză, aparatele de sudură electrică. Drumul curenților vagabonzi poate fi împărțit în trei zone (fig. 2.24) :

— zona catodică sau de intrare, nepericuloasă ;

— zona neutră, de trecere, nepericuloasă ;

— zona anodică sau de ieșire a curenților. Ea este periculoasă și coroziunea apare sub formă de plăgi, în adîncime.

Cu cît rezistența solului va fi mai mică cu atît trecerea curentului electric este ușurată (solurile argiloase favorizează apariția curenților de dispersie într-o măsură mult mai mare decît cele nisipoase).

Combaterea acțiunii distrugătoare a curenților de dispersie se realizează prin drenaje electrice sau prin creșterea rezistenței ohmice a solului.

Coroziunea subterană cauzată de acțiunea solului asupra instalațiilor metalice reprezintă un proces complex, influențat de un mare număr de factori. Distrugerea are loc numai în solurile cu o anumită umiditate, care pot fi considerate de fapt sisteme coloidale poroase. *Viteza de coroziune în sol crește cu creșterea umidității*. Dintre componenții chimici sînt importanți cei solubili în apa din sol : acizi, baze, sulfați, cloruri, carbonați, precum și unele gaze ca : bioxid de carbon, oxigen, hidrogen sulfurat.

Coroziunea în sol decurge după un mecanism electrochimic, procesul catodic predominant fiind reducerea oxigenului. De aici pericolul intensificării atacului corosiv prin apariția coroziunii cu aerare diferențială. Astfel, o conductă subterană care traversează un strat argilos și unul nisipos (fig. 2.25) se va coroda mai puțin în stratul nisipos, prin care oxigenul poate difuza mai ușor la suprafața metalului.

8—c. 120

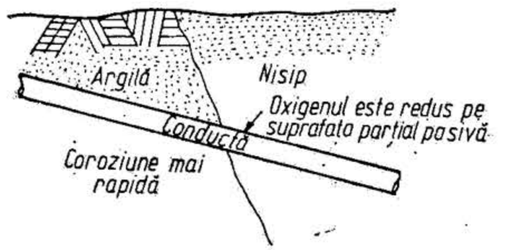


Fig. 2.25. Coroziunea conductei subterane care traversează soluri cu permeabilitate diferită pentru oxigen.

Coroziunea microbiologică reprezintă *distrugerea metalelor sub acțiunea microorganismelor*. Se apreciază că datorită acestui tip de coroziune, distrugerea subterană sau marină a oțelului crește cu aproximativ 10%.

Atacul bacteriilor asupra metalelor poate fi rezumat astfel :

— influența directă asupra reacțiilor anodice și catodice prin deplasarea echilibrului electrochimic (depolarizare). De exemplu coroziunea fierului prin intermediul bacteriilor decurge conform următorului mecanism :

$$8\,H_2O \rightarrow 8\,OH^- + 8\,H^+$$

$$4\,Fe \rightarrow 4\,Fe^{2+} + 8\,e \text{ (anod)}$$

$$8\,H^+ + 8\,e \rightarrow 8\,H \text{ (catod)}$$

$$SO_4^{2-} + 8\,H \xrightarrow{\text{Bacterii}} S^{2-} + 4\,H_2O \text{ (depolarizare catodică)}$$

$$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS \text{ (anod)}$$

$$3\,Fe^{2+} + 6(OH)^- \rightarrow 3\,Fe(OH)_2 \text{ (anod)}$$

. . . . . .

$$4\,Fe + SO_4^{2-} + 4\,H_2O \rightarrow FeS + Fe(OH)_2 + 2\,OH^-$$

— crearea mediilor corosive ca : H_2S, H_2SO_4, NH_3 sau acizi organici ;

— formarea prin metabolismul lor a pilelor cu aerare diferențială ;

— apariția unor incluziuni provocate de înmulțirea microorganismelor.

Coroziunea bacteriană poate fi prevenită prin metode bacteriostatice (tratarea cu clor, cloramină, cromat) și prin acoperirea suprafețelor cu straturi protectoare.

Coroziunea în prezența solicitărilor mecanice. În majoritatea cazurilor, *construcțiile metalice sînt supuse acțiunii simultane a agentului corosiv și a diferitelor solicitări mecanice.* Dubla solicitare duce la

distrugerea mult mai rapidă a metalului, decît în cazul în care ar acționa numai cîte unul din factori. În figura 2.26 este redată influența mărimii forțelor de tracțiune asupra coroziunii oțelului.

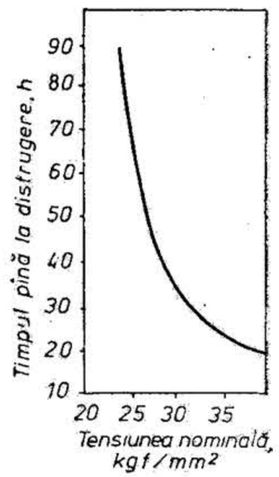


Fig. 2.26. Influența mărimii forței de tracțiune asupra coroziunii oțelului cu 0,2% C în soluții de NH_4NO_3 la 80°C.

După modul în care acționează, efortul mecanic poate determina fisurarea corosivă, oboseala la coroziune, coroziunea prin frecare și cavitația corosivă.

Fisurarea corosivă constituie sensibilizarea materialului determinată de prezența unei *solicitări mecanice statice*, indiferent dacă sînt tensiuni interne și deformări proprii sau solicitări exterioare precum și a *unui agent agresiv*, capabil să atace cel puțin unul din componenții aliajului. În general, acest tip de coroziune este specifică oțelurilor inoxidabile austenitice, feritice, martensitice, oțelurilor slab aliate, aliajelor de aluminiu (Al-Cu, Al-Zn, Al-Mg), aliajelor pe bază de cupru (Cu-Zn), de titan sau de nichel.

Dintre agenții chimici capabili să provoace acest tip de coroziune primul loc îl ocupă soluțiile de cloruri ; în afară de acestea mai sînt alcaliile puternice pentru oțeluri, amoniacul și aminele pentru aliajele de cupru, clorura ferică pentru aliajele de aur (tabelul 2.9).

Procesul fisurării corosive constă în două stadii : unul de *inducție*, în care solicitarea mecanică joacă rol secundar și altul de *propagare (dezvoltare) a fisurii*. Durata primului stadiu este mult mai mare decît cea a celui de-al doilea. Fisurile pot fi *intercristaline* sau *transcristaline*, perpendiculare pe direcția solicitării maxime.

S-a constatat că vîrful fisurii prezintă viteză foarte mare de dizolvare a metalului. Aceasta se datorește faptului că pe măsură ce fisura avansează, aceasta se deschide tot mai mult sub acțiunea solicitărilor mecanice așa încît fisura conține în realitate un volum de soluție mult mai mare decît volumul metalului dizolvat.

Spre deosebire de oboseala mecanică, ce prezintă de obicei o singură crăpătură transcristalină, suprafața de ruptură la coroziune sub tensiune se prezintă sub forma unei *rețele de fisuri fine*. Exemplu tipic este fisurarea alamei α. Piesele de alamă laminate, ștanțate etc. prezintă tensiuni interne ; expuse în atmosferă de amoniac sau de derivați ai amoniacului, în prezența oxigenului, a apei și a bioxidului de carbon se fisurează. Uneori procesul este atît de intens încît piesa se distruge de la sine în bucăți mărunte.

TABELUL 2.9

Medii ce pot provoca coroziunea datorită tensiunilor

Materialul de construcție	Atacul		*Mediul atacant*	*Observații*
	Intercristalin	*Transcristalin*		
Oțel C . . .	+		Soluții de azotat	
	+		Acid azotic	
	+		Soluții de hidroxizi alcalini	
	+	+	HCN	
	+	+	NH_3 lichid	
	+		NH_4OH cu adaosuri (CO_2+HCN; H_2+HCN; H_2S+CO_2+HCN; CO_2+H_2S; CO_2+amine)	
	+		Amine	
Oțeluri cu Cr inoxidabile		+	Soluții de halogenuri	Exceptînd fluorurile
		+	Apă de mare	
Oțeluri austenitice Cr-Ni		+	Soluții de halogenuri	Exceptînd fluorurile
		+	Apă de mare	
		+	Hidroxizi alcalini	Sub presiune
Aliaje de aluminiu	+		Apă de mare	
	+		Soluții de NaCl	Aerate
Aliaje de magneziu		+	Apă	Aerate
		+	NaCl+K_2CrO_4	
Aliaje de cupru	+		NH_3 umed	Cu precădere la „structura alfa"
		+	NH_3 umed	Cu precădere la „structura beta"
	+	+	Amine	
Aliaje omogene metale nobile :				
Cu-Au	+		$FeCl_3$, $CuCl_2$, $Fe_2(SO_4)_3$	În soluții slab oxidate
Ag-Au	+	+	Apă regală, HNO_3	Atacul cu precădere intercristalin ; în soluții puternic oxidate, cu precădere transcristalin.
Ag-Pd		+	H_2CrO_4	
Ag-Pt	+		$FeCl_3$	

Un aspect particular al coroziunii fisurante îl constituie *friabilitatea alcalină* a fierului și oțelului, determinată de acțiunea comună a tensiunii și agentului agresiv (soluții alcaline concentrate), în special la temperaturi și presiuni ridicate. În zonele tensionate, la îmbinările prin nituri sau în locul în care metalul este deformat, pot să apară fisuri.

Corodarea fisurantă apare și la oțelurile înalt aliate în contact cu soluții concentrate de NaOH (peste 4 000 mg/l). În figura 2.27 este redată influența concentrației soluției alcaline, a temperaturii și presiunii asupra rezistenței oțelului carbon, folosit la construcția cazanelor de abur.

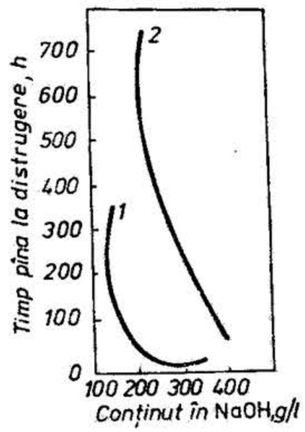


Fig. 2.27. **Friabilitatea alcalină a oțelului :**
1 — p = 70 at, t = 170°C;
2 — p = 35 at, t = 243°C.

Friabilitatea alcalină prezintă pericol pentru cazanele sub presiune. Formarea crăpăturilor în cazan depinde de agresivitatea apei de cazan și de tensiunile locale.

Agresivitatea apei de cazan este dată de alcalinitatea relativ mare și de conținutul mare de săruri (duritate). Carbonații, sulfații și clorurile de calciu și magneziu din apă se depun pe pereții cazanului și formează o crustă sub care apa se evaporă intens. În porțiunile respective ale suprafeței cazanului, concentrația de săruri și alcalii crește considerabil și oțelul este atacat conform reacției [2.31] :

$$Fe + 2\,NaOH + 2\,H_2O \rightarrow Na_2[Fe(OH)_4] + H_2$$

S-a constatat că, în cazul cînd acționează tensiuni mecanice mici, fisurarea nu are loc, chiar pentru o agresivitate chimică relativ mare a apei de cazan.

Friabilitatea alcalină este întîlnită și la suprafețele de încălzire ale evaporatoarelor, condensatoarelor etc.

Oboseala la coroziune apare *sub influența acțiunii combinate a mediului corosiv și a solicitărilor dinamice* (tensiuni ciclice sau alternative).

În absența unui mediu agresiv, ca urmare a solicitărilor periodice, apare fenomenul de *oboseală*. Aceasta constă în deplasarea cristalelor după anumite planuri de alunecare, care are ca efect modificări plastice și numai dacă tensiunea depășește o anumită valoare (limita la oboseală) apar fisuri în aliaj. Dacă intervine și procesul de coroziune, valoarea limitei la oboseală scade foarte mult, mediul corosiv distruge cu ușurință zonele afectate, creînd condiții favorabile pentru

fisurarea metalului. Fisurarea în acest caz este, de obicei, *transcristalină* şi mai rar *intercristalină*.

În urma solicitării mecanice formarea stratului protector de oxid pe suprafaţa metalului este împiedicată şi este favorizată, în schimb, dezvoltarea coroziunii în puncte (ciupitură adîncă cu o formă îngustă, terminată în unghi ascuţit). Din momentul formării unei ciupituri se produce o creştere accentuată a efortului local la tracţiune, în urma concentrării sale la bază. Aceasta poate reprezenta o zonă anodică acţionînd ca amorsă de rupere, sub influenţa solicitărilor alternative.

Oţelurile carbon, oţelurile feritice, aliajele de aluminiu şi magneziu se caracterizează printr-o rezistenţă scăzută la coroziune prin oboseală.

Coroziunea prin frecare constă în *micşorarea dimeniunilor pieselor cuplate, aflate în mişcare relativă, însoţită de reducerea considerabilă a rezistenţei la oboseală*, sub acţiune mecanică şi a unui agent agresiv (chiar şi oxigen atmosferic). Pe suprafeţele de contact supuse efortului de forfecare va avea loc transferul particulelor de metal de pe suprafaţa unei piese pe suprafaţa celeilalte. După un timp, cantitatea de metal aglomerată în acest mod se va detaşa. Mărimea distrugerii depinde de frecvenţa deplasărilor relative ale pieselor şi de umiditatea aerului.

Cavitaţia corosivă reprezintă *distrugerea metalelor sub acţiunea agenţilor agresivi cu un regim turbulent de curgere sau cu debit foarte mare*. Jeturile de lichid distrug prin lovire pelicule protectoare de oxizi, iar metalul descoperit se va coroda intens. La viteze foarte mari de curgere, cînd se formează în fluid goluri de presiune înaltă, se produce nu numai distrugerea peliculei dar şi smulgerea unor porţiuni mici de metal, suprafaţa metalului prezentînd adînciturі sub formă de scoică. Acest tip de coroziune se observă la paletele agitatoarelor cu elice, la pompe, ţevi, supape.

Materialele metalice foarte dure şi cu rezistenţă mare la întindere, ca oţelurile inoxidabile austenitice, precum şi aliajele cu structură microcristalină rezistă cel mai bine la distrugerile prin cavitaţie.

3.

METODE DE PROTECŢIE ANTICOROSIVĂ

Prevenirea şi combaterea coroziunii reprezintă o problemă importantă pentru economia naţională, justificată de necesitatea siguranţei în exploatarea instalaţiilor şi de necesitatea asigurării calităţii corespunzătoare produsului fabricat.

Stabilirea metodei de protecţie anticorosivă a unui utilaj este determinată de natura şi concentraţia mediului agresiv, de tipul de construcţie şi de condiţiile de exploatare.

Micşorarea vitezei procesului de coroziune se poate face prin crearea artificială a unor *obstacole cinetice* în calea reacţiei de coroziune : *îndepărtarea depolarizantului catodic, inhibarea reacţiilor, izolarea metalului de mediul corosiv prin aplicarea de straturi protectoare de natură diferită*.

Altă cale de combatere a coroziunii este imprimarea unei *stabilităţi termodinamice prin modificarea potenţialului de electrod: alierea cu unele metale şi polarizarea catodică*.

Alegerea variantei de protecţie trebuie făcută în faza de proiectare a utilajului asigurîndu-se eficienţa maximă la un cost minim, ţinînd seama de cheltuielile de întreţinere şi reparaţie, pe toată durata de funcţionare a utilajului. Nu totdeauna materialele cele mai ieftine sînt şi cele mai economice. Un utilaj perfecţionat, confecţionat dintr-un material obişnuit necesită reparaţii la intervale mai scurte decît cel confecţionat dintr-un material mai scump, dar mai rezistent.

Protecţia anticorosivă se realizează prin :

— alegerea materialului de construcţie adecvat scopului propus ;

— alegerea raţională a tipului de construcţie şi a condiţiilor de exploatare a utilajelor ;

— aplicarea straturilor protectoare metalice şi nemetalice ;

— reducerea agresivităţii mediului corosiv ;

— metode electrochimice de protecţie.

3.1. Alegerea materialului de construcţie

Alegerea raţională a materialului pentru executarea utilajului tehnologic constituie principala metodă de prevenire şi combatere a coroziunii ; ea este determinată de agresivitatea mediului cu care instalaţia vine în contact şi de condiţiile de exploatare. La selecţionarea materialului trebuie să se ţină seama de ansamblul proprietăţilor chimice, mecanice şi termice ale materialului şi de costul său.

3.1.1. Criterii de selecţionare

Comportarea la coroziune se apreciază după valorile pe care le prezintă viteza de dizolvare a materialului în mediul agresiv dat (vezi tabelul 2.1). După acest criteriu se foloseşte aluminiul în condiţii atmosferice, oţelul inoxidabil în medii oxidante, plumbul şi fonta silicioasă în acid sulfuric, rocile naturale acide în acizi minerali etc. În anexele 3, 4, 5 este prezentată comportarea unor materiale uzuale de construcţie în diferite medii corosive, iar în figurile 3.1 şi 3.2 sînt prezentate diagrame de rezistenţă la coroziune a materialelor metalice şi

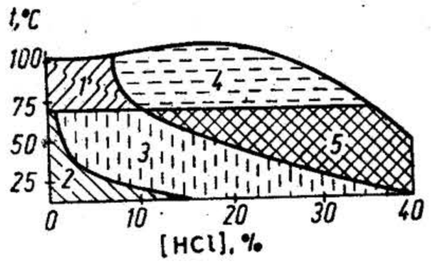


Fig. 3.1. **Diagrama de rezistenţă a materialelor în HCl ; domeniul de rezistenţă :**
1—Ta, Ag, Pt, metal Monel (în absenţa aerului), sticlă, grafit ; *2*—Ta, Ag, Pt, sticlă, grafit, răşină fenol formaldehidică cu umplutura de azbest (faolit), copolimer clorură de vinil-clorură de viniliden (saran) ; *3*—Ta, Pt, Ag, bronz silicios, sticlă, grafit, saran, cauciuc ; *4*—Ta, Pt, Ag, sticlă, grafit ; *5*—Ta, Ag, Pt, sticlă, grafit, faolit, saran, cauciuc.

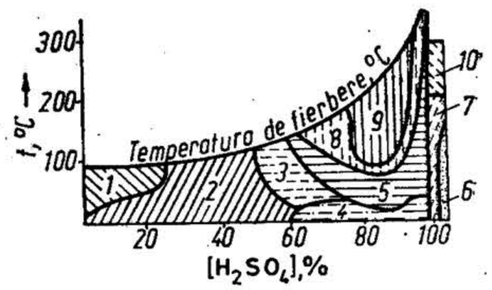


Fig. 3.2. **Diagrama de rezistenţă a materialelor în H_2SO_4, domeniul de rezistenţă :**
1—Pb, oţel inoxidabil Cr-Ni, cu adaos de molibden, sticlă, grafit, faolit, Cu, metal, Monel, bronz de aluminiu; *2*—Pb, fontă silicioasă, oţel inoxidabil cu Cr, Ni şi Mo, sticlă, grafit, faolit, Cu, metal Monel, bronz de aluminiu ; *3*—Pb, fontă silicioasă, grafit, oţel inoxidabil ; *4*—Pb, oţel carbon, oţel inoxidabil, fontă silicioasă, grafit, sticlă; *5*—fontă silicioasă, Pb, oţel inoxidabil, sticlă, grafit; *6*—oţel carbon, oţeluri inoxidabile ; *7*—oţel inoxidabil, oţel carbon ; *8*—fontă silicioasă, sticlă ; *9*—fontă silicioasă, sticlă ; *10*—sticlă.

nemetalice în acid clorhidric şi respectiv în acid sulfuric, de diferite concentraţii.

Indicaţiile existente privind rezistenţa materialelor în diferite medii au un caracter orientativ, de recomandare. Pentru aprecierea responsabilă şi cuprinzătoare a comportării materialelor este necesar să se efectueze teste experimentale, în condiţiile practice impuse de funcţionarea utilajelor din industria chimică în prezenţa mediilor puternic agresive, la presiuni şi temperaturi apreciabile.

Astfel, hidrogenul în condiţii obişnuite de temperatură şi presiune nu impune folosirea unui material special pentru construcţia instalaţiilor. La sinteza amoniacului, hidrogenul şi azotul fiind la temperatura de 450°C şi presiuni peste 300 at necesită luarea unor precauţii speciale.

Metalele şi aliajele sînt cele mai utilizate materiale de construcţie, datorită proprietăţilor mecanice şi termice superioare precum şi uşurinţei de prelucrare cu mare precizie. Limitarea utilizării se datoreşte corodării lor intense în medii puternic agresive şi faptului că sînt deficitare pe plan mondial.

Îmbunătăţirea capacităţii de pasivare a materialelor metalice se poate realiza prin aliere cu un component protector. Metoda este aplicată la elaborarea oţelurilor cu crom şi la obţinerea aliajelor refractare, unde ca elemente de aliere sînt folosite : aluminiul, cromul şi siliciul.

Protecţia împotriva coroziunii cu ajutorul materialelor nemetalice este larg utilizată în industria chimică, în special odată cu apariţia şi diversificarea materialelor plastice. La confecţionarea instalaţiilor pentru sinteza acizilor minerali şi organici se utilizează materiale plastice, produse ceramice, roci naturale şi artificiale, la realizarea unor piese şi subansambluri sau sub formă de straturi protectoare.

Materialele nemetalice trebuie ca pe lîngă stabilitatea chimică să aibă o bună rezistenţă mecanică şi termică, să fie impermeabile pentru lichide şi gaze, să fie uşor de prelucrat, să aibă o greutate volumetrică mică.

În construcţia utilajului chimic se recomandă îmbinarea metalelor şi aliajelor cu materiale nemetalice.

Alegerea materialului de construcţie trebuie să ţină seama de forma şi dimensiunile piesei. De exemplu, la ventile, nituri etc. atacul agentului agresiv fiind concentrat pe suprafeţe mici are un efect

de corodare mult superior atacului în condiţii identice, dar pe suprafeţe mari.

Din considerente economice, alegerea materialului de construcţie metalică sau nemetalică nu se opreşte întotdeauna asupra materialului cu rezistenţa chimică maximă, în mediul corosiv considerat. Uneori se preferă materiale mai puţin rezistente, dar cu cost redus, mai ales în cazul utilajelor cu durată de funcţionare mai mică.

Selecţionarea greşită a materialului duce la o uzură prematură a utilajului şi la scoaterea lui rapidă din funcţiune.

3.1.2. Mărirea rezistenţei la coroziune prin prelucrare termică şi mecanică

În cazul folosirii materialelor metalice pentru confecţionarea utilajelor există posibilitatea *îmbunătăţirii rezistenţei la coroziune prin prelucrarea suplimentară, în scopul reducerii activităţii lor electrochimice.* Aceasta se realizează prin *aplicarea tratamentelor mecanice şi termice, care asigură o structură cît mai omogenă şi eliminarea tensiunilor interne.*

Oţelul austenitic 18-8 devine insensibil la coroziune intercristalină dacă după sudare şi deformare la cald este reîncălzit la 950 — 1 150°C şi răcit brusc (fenomen denumit regenerarea oţelului). După acest tratament oţelul va prezenta o singură fază cu structură cubică. Omogenitatea structurii microcristaline îi conferă oţelului o rezistenţă mare la coroziune electrochimică. Prin laminare, presare sau forjare metalele dobîndesc o structură deosebită, cu o mare rezistenţă la coroziune.

Tratamentele termice măresc omogenitatea aliajelor, incluziunile catodice trec în soluţia solidă, împiedicînd astfel formarea pilelor locale de coroziune. Se poate da ca exemplu călirea oţelului carbon cu trecerea incluziunilor de carbură de fier în soluţia solidă şi călirea duraluminiului cu trecerea incluziunilor de $CuAl_2$ în soluţia solidă, tratamente care micşorează apreciabil atacul ulterior al acizilor neoxidanţi.

Materialele obţinute prin presarea pulberilor de metale sau de aliaje, urmată de coacerea la temperatură apropiată de temperaturalor de topire posedă o mare permeabilitate, motiv pentru care pot fi utilizate la confecţionarea filtrelor speciale. Astfel, filtrele din oţel inoxidabil crom-nichel se folosesc la filtrarea soluţiilor concentrate şi fierbinţi de acid azotic şi la dispozitivele pentru barbotarea gazelor în lichide corosive.

3.2. Alegerea tipului de construcţie şi a condiţiilor optime de exploatare

În condiţiile de exploatare, construcţiile metalice sînt supuse atît atacului agentului oxidant cît şi solicitărilor mecanice şi termice. Pe aceeaşi porţiune de suprafaţă se însumează de obicei influenţa mai multor factori, ceea ce produce o distrugere rapidă a metalului în acele locuri. Tipul de construcţie şi condiţiile de exploatare influenţează amplasarea şi localizarea atacului.

3.2.1. Indicaţii privind asamblarea utilajului

Durata de funcţionare a unui utilaj poate fi mult prelungită dacă se operează modificări raţionale în *modul de construcţie şi de asamblare a diferitelor detalii.*

Sursele de intensificare a procesului de coroziune, legate de tipul de construcţie a utilajului, sînt : contactele metalelor de natură diferită, sudurile, porţiunile tensionate ale materialului metalic, fisurile şi rosturile înguste, spaţiile de stagnare a lichidului agresiv.

În condiţiile contactului între metale diferite, coroziunea va depinde de potenţialele luate de metale în mediul agresiv dat şi de raportul ariilor anodice şi catodice.

La îmbinarea prin nituire, niturile de metal cu potenţial de electrod mai negativ decît potenţialul tablei se distrug rapid. Coroziunea utilajului nu se produce dacă suprafaţa mică a nitului funcţionează drept catod, iar suprafaţa mare a tablei are rol de anod.

Coroziunea oţelului cu conţinut pînă la 13% crom creşte în contact cu metale şi aliaje care au potenţiale mai electropozitive. Stabilitatea plumbului şi a staniului se înrăutăţeşte simţitor în contact cu metale mai nobile sau cu oţelul inoxidabil. Aluminiul se corodează puternic în contact cu cuprul şi aliajele sale.

Contactul oţelului obişnuit cu oţelul inoxidabil sau cu aluminiul produce intensificarea coroziunii ambelor metale; la început oţelul carbon are rol de anod, dar produsele sale de coroziune îngreuiază accesul oxigenului, necesar pentru întreţinerea stării pasive, pe suprafaţa celuilalt metal şi acesta începe din această cauză să se corodeze.

La îmbinarea tablei bimetalice trebuie alese acele variante constructive care evită contactul ambelor metale cu mediul corosiv. În figura 3.3 sînt prezentate modificările ce trebuie aduse îmbinărilor atunci cînd din anumite motive utilajul nu se mai confecţionează

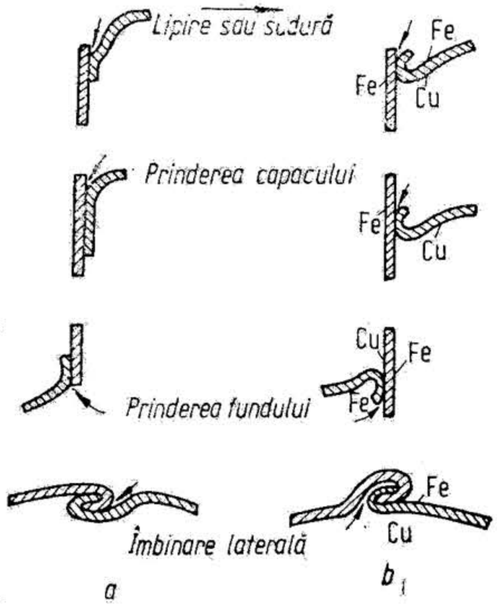


Fig. 3.3. **Modul de executare corectă a îmbinărilor în cazul în care utilajul este confecționat :**
a—în întregime din cupru ; *b*—din bimetal oțel-cupru.

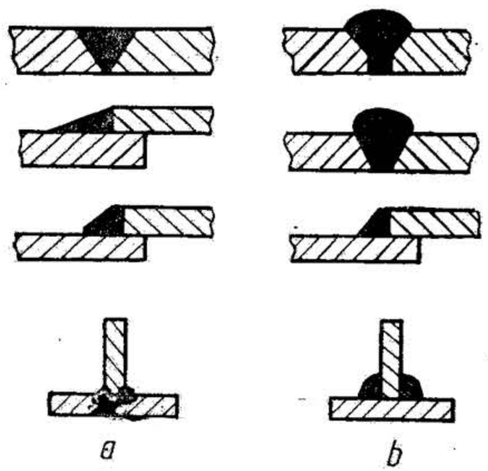


Fig. 3.4. **Forme de suduri :**
a—raționale ; *b*—incorecte.

din cupru (cazul *a*) ci din oțel și cupru (cazul *b*). În cazul al doilea, printr-o asamblare corectă, nici porțiunile tăiate ale tablei, nici porțiunile cu metal mai puțin rezistent nu vin în contact cu agentul agresiv.

Coroziunea prin contact poate apărea și la îmbinarea tablelor prin sudură. De aceea trebuie să se asigure în cusătură o compoziție apropiată de cea a metalului de bază, pentru a se evita coroziunea electrochimică. Forma sudurii trebuie astfel aleasă ca să rețină cît mai puțină umezeală, să asigure o îmbinare continuă, lină, fără unghiuri ascuțite. La îmbinarea conductelor sau a mantalelor cilindrice se preferă sudura cap la cap în locul sudurii prin margini suprapuse (fig. 3.4).

În general, în asamblarea pieselor se evită contactul între metale diferite. Dacă din anumite considerente tehnologice acest lucru nu poate fi evitat, se izolează cele două metale în locul de contact cu garnituri din materiale plastice, cauciuc, rășini, lacuri sau se acoperă contactul bimetalic, pe cale galvanică, cu straturi de metale protectoare, cu potențial mai negativ decît al ambelor metale de construcție.

În părțile tensionate ale construcțiilor metalice apar fenomene de coroziune analoage celor produse la contactul bimetalic. Porțiunile, mici, intens tensionate,

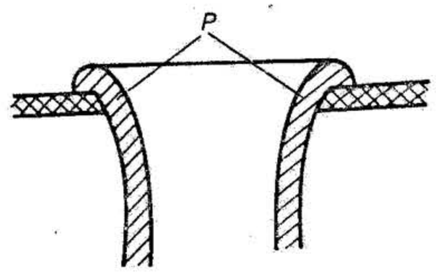


Fig. 3.5. **Influența tensiunilor interne asupra coroziunii :**
P—părți deosebit de corodate.

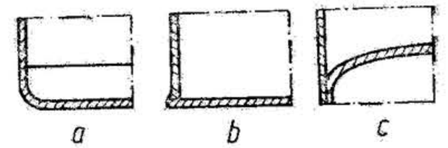


Fig. 3.6. **Îmbinarea mantalei cu fundul vasului :**
a—corect ; *b* și *c*— greșit.

se corodează puternic, în contact cu suprafețe mari, mai puțin solicitate mecanic, deoarece se produce o localizare a pozițiilor anodice în porțiunile supratensionate. În practică, acest tip de distrugere se întîlnește la porțiunile mandrinate ale țevilor fierbătoarelor de la cazanele cu abur (fig. 3.5) sau ale evaporatoarelor.

Proiectarea utilajului industrial și alegerea tehnicilor de montare trebuie să țină seama ca instalațiile să aibă coeficienți minimi de concentrare a tensiunilor.

Porțiunile concave, rosturile înguste și fisurile unor agregate se corodează datorită condensării umidității în acele locuri și dezvoltării unei coroziuni locale intense.

În zonele de stagnare ale electrolitului se observă o coroziune intensă datorită aerării neuniforme a metalului. Astfel, racordurile de scurgere trebuie sudate cap la cap pentru a permite lunecarea completă a lichidului. Fundul recipienților trebuie realizat astfel încît să permită îndepărtarea sedimentelor. Construcția va fi continuă (fig. 3.6, *a*), evitîndu-se unghiurile interioare (fig. 3.6, *b* și *c*).

Schimbările de proiectare pot preveni fisurarea prin coroziune sub tensiune. Astfel se recomandă utilizarea cazanelor de oțel sudat în locul celor nituite, unde fragilitatea caustică a fost provocată de concentrarea solidelor la scăpările mici de la îmbinările nituite. Asemenea pierderi nu apar la cazanele sudate.

3.2.2. Alegerea condițiilor optime de exploatare

Aplicarea unor condiții tehnologice de exploatare bine alese contribuie în mare măsură la prelungirea duratei de funcționare a utilajelor. Se recomandă să se mențină *condiții cît mai uniforme de lucru*,

să se evite, pe cît posibil, alternările de medii oxidante şi reducătoare, acide şi bazice, calde şi reci, chiar dacă metalul este considerat stabil în condiţiile respective.

Condiţii de intensificare a coroziunii pot să apară în numeroase cazuri, dintre care menţionăm :

— variaţii locale în concentraţia soluţiei, care duc la coroziunea suprafeţei în contact cu soluţia diluată ;

— repartizarea neuniformă a temperaturii poate provoca tensiuni în elementele unei instalaţii. Ca exemple : stropirea cu lichid corosiv a unei suprafeţe metalice fierbinţi, încălzirea neuniformă direct la flacără a unor vase de reacţie, menţinerea în poziţie incomplet scufundată a serpentinelor de răcire sau încălzire ;

— viteza de curgere a lichidului nu corespunde stabilităţii materialului metalic. Pentru fier şi zinc, metale uşor pasivabile, la care rolul preponderent îl are aportul de oxigen, viteza mare de curgere nu afectează coroziunea. Pentru cupru, rolul predominant îl are îndepărtarea ionilor metalici. Deci porţiunile spălate cu viteză mare de către soluţia agresivă se corodează intens.

În cazul în care curgerea devine turbulentă poate apărea fenomenul de cavitaţie, mai ales în zonele de trecere bruscă şi în zonele aflate la presiune joasă.

Prevenirea coroziunii în acest caz se face prin alegerea unei forme aerodinamice a construcţiei metalice, care să prevină o curgere turbulentă, cît şi prin crearea unor condiţii hidrodinamice care să asigure distrugerea minimă sub acţiunea coroziunii.

Îmbunătăţiri ale fluxului tehnologic cum ar fi : micşorarea duratei de contact a pieselor cu gazele calde şi evitarea plasării construcţiilor metalice în drumul unui curent rapid de gaze calde pot micşora sensibil pierderile rezultate prin coroziune.

Astfel, în fabricile de azotat de amoniu se produce coroziunea sub acţiunea acidului azotic a utilajelor umede (preîncălzitorul de acid, neutralizatorul de amoniac-acid azotic, instalaţiile de concentrare prin evaporare). Coroziunea este puternic accelerată de creşterea locală de temperatură prin aportul căldurilor de reacţie degajate. Pentru prevenirea coroziunii s-a realizat în acest caz reducerea temperaturii prin scăderea presiunii aburului şi prin efectuarea neutralizărilor sub vid.

Coroziunea prin frecare poate fi redusă prin ungerea corectă a suprafeţelor metalice în contact cu uleiuri lubrifiante.

3.3. Aplicarea straturilor protectoare anticorosive şi refractare

Acoperirile de protecţie sînt frecvent utilizate pentru combaterea coroziunii. Efectul lor protector se bazează fie pe principiul izolării complete a metalului de agentul corosiv, fie pe încetinirea reacţiei ce ar urma să se producă între metal şi soluţia corosivă. Suprafaţa metalică care nu are o rezistenţă proprie la coroziune se acoperă cu un strat dintr-un metarial mai rezistent.

Aplicarea straturilor protectoare constituie astăzi o tehnologie cu o dezvoltare considerabilă, datorită rolului important dobîndit de metalele prelucrate în diverse ramuri ale economiei mondiale.

La alegerea unei acoperiri trebuie să se ţină seama atît de natura mediului corosiv, cît şi de particularităţile funcţionale ale pieselor ce urmează să fie protejate.

Din punct de vedere al compoziţiei, acoperirile protectoare se pot clasifica în : *acoperiri metalice, acoperiri pe bază de compuşi anorganici şi acoperiri pe bază de compuşi organici.*

Independent de natura lor şi de modul de aplicare, stratul protector trebuie să îndeplinească următoarele condiţii : să fie *continuu, compact, aderent, neporos, să aibă stabilitate chimică* în condiţiile de exploatare impuse, să aibă *rezistenţă mecanică* ridicată pentru ca să nu se deterioreze.

3.3.1 Tratamente preliminare de pregătire a suprafeţelor în scopul protecţiei anticorosive

Ca rezultat al procesului de producţie, operaţiilor de testare, de transport, de depozitare şi de funcţionare, pe suprafaţa pieselor metalice se găsesc impurităţi ; prezenţa lor scurtează considerabil durata protecţiei şi prejudiciază aspectul suprafeţelor şi calitatea protecţiei. Acestea pot fi : grăsimi depuse pe suprafaţa metalului cu ocazia prelucrărilor, a etanşărilor, a conservării, oxizi (rugină, ţunder) rezultaţi chiar din metal în urma proceselor chimice de oxidare precum şi corpuri străine propriu-zise (pămînt, praf, nisip etc.).

De aceea, înainte de aplicarea stratului protector suprafeţele metalice sînt pregătite prin procedee mecanice, chimice şi electrochimice.

Prelucrarea mecanică urmăreşte *îndepărtarea de pe suprafeţele metalice a oxizilor şi impurităţilor.* Aceasta se realizează prin mai multe operaţii, în funcţie de gradul de impurificare al suprafeţei şi de gradul de finisare al suprafeţei cerut de procesul tehnologic.

Rectificarea *îndepărtează stratul superficial de metal cu materiale abrazive şi asigură o bună rugozitate a suprafeţei* prelucrate. Se folosesc discuri-perii din sîrmă de oţel, discuri abrazive, discuri din pînză sau hîrtie acoperite cu pulberi abrazive, acţionate de maşini electrice sau pneumatice.

Sablarea constă în *proiectarea unui jet de nisip uscat*, de granulaţie 1,5—2 mm *sau de alice de fontă ori corindon pe suprafaţa metalică*, cu ajutorul unui curent de aer comprimat sau de apă. În urma acestei operaţii pe lîngă curăţire se obţine şi o anumită asperizare a suprafeţei, necesară uneori pentru a se ameliora aderenţa acoperirii protectoare. Sablarea nu se recomandă pentru suprafeţele ce urmează să fie acoperite cu un strat decorativ sau pentru cele la care sînt necesare dimensiuni precise.

Curăţirea rapidă a metalului de vopsele vechi, grăsimi, ţunder şi oxizi se realizează prin *metoda termică* cu flacără oxiacetilenică cu exces de oxigen. Apoi reziduurile se înlătură cu perii de sîrmă şi un curent de aer comprimat, obţinîndu-se o suprafaţă curată şi uscată.

Lustruirea constă în *finisarea superioară a suprafeţei metalice prin eliminarea microneregularităţilor.* Se folosesc pulberi abrazive foarte fine îmbibate în paste de lustruit şi aplicate pe discuri de pîslă, acţionate de maşini electrice portabile sau cu cablu flexibil.

Degresarea este operaţia de *îndepărtare a materiilor grase de pe suprafeţele metalice prin dizolvare*, emulsionare şi saponificare. Poate fi efectuată cu ajutorul solvenţilor organici inflamabili (petrol, benzină, toluen, benzen, white-spirit etc.) sau neinflamabile (tetraclorură de carbon, tricloretilenă, tetracloretilenă, dicloretan etc.) prin *ştergere, imersiune sau în vapori de solvent*, precum şi cu alcalii cu sau fără acţiunea curentului electric (tabelul 3.1). Degresarea chimică în alcalii se efectuează la temperaturi de 60—90°C, prin imersiune în băi staţionare, prin stropire cu jet sau în tobe rotative.

Degresarea se poate efectua *electrochimic*, expunînd piesa la anod, la catod sau combinat (anod-catod). Este mai eficace şi mai rapidă decît degresarea chimică, dar trebuie executată raţional pentru că există pericolul fragilizării de hidrogen, atunci cînd se efectuează ca operaţie catodică.

Un procedeu mai nou este *degresarea cu ultrasunete*, eficace în cazul pieselor cu configuraţie complicată sau cu dimensiuni mici. Se obţine o accelerare a degresării, dar metoda este foarte scumpă.

TABELUL 3.1

Soluţii şi condiţii de lucru pentru degresarea alcalină

Metalul din care este confecţionată piesa	*Componenţii băii*	*Concentraţia, g/l*	*Temperatura de lucru, °C*	*Densitatea de curent, A/dm²*	*Timp de expunere, minute*
	Degresare chimică				
Oţel	Hidroxid de sodiu Carbonat de sodiu Metasilicat de sodiu	100 30—50 5—10	70—90	—	10—30
	Hidroxid de sodiu Metasilicat de sodiu Fosfat trisodic Detergent	20 20 20 0,15	80—90	—	30
Cupru	Carbonat de sodiu Metasilicat de sodiu Pirofosfat de sodiu Detergent	25 14 12 0,90	80—90	—	10—30
	Hidroxid de sodiu Cianură de sodiu Carbonat de sodiu	60 40 30	60—90	—	10—20
Aluminiu	Fosfat trisodic Metasilicat de sodiu Detergent	18 20 0,5	80—90	—	10—20
	Degresare electrochimică				
Metale feroase	Hidroxid de sodiu Carbonat de sodiu Fosfat trisodic Metasilicat de sodiu	40—50 60—70 10—15 3—5	70—90	5—10	5—10
	Cianură de sodiu Hidroxid de sodiu Carbonat de sodiu	50 15 65	20	8—10	1—3 Catodic 1 Anodic
Cupru, aliaje de cupru, plumb	Cianură de sodiu Hidroxid de sodiu Carbonat de potasiu	50 10 70	20	8—10	1—3 Catodic 1 Anodic
	Hidroxid de sodiu Carbonat de sodiu Metasilicat de sodiu Detergent	25 25 20 1	40—60	3—5	5 Catodic 3 Anodic

9—c. 170

Decaparea are ca scop *îndepărtarea stratului superficial de oxid format la degresare sau în timpul depozitării piesei*. Se realizează în soluţii acide diluate, uneori în prezenţa inhibitorilor de coroziune. Produsele din aluminiu sau aliaje de aluminiu se decapează în soluţii alcaline.

Decaparea se poate realiza chimic sau electrochimic (tabelul 3.2).

După degresare şi decapare este necesară o *spălare* atentă a *pieselor şi eventual o neutralizare prin imersie în soluţie alcalină, respectiv acidă diluată*, urmată de spălare atentă pentru a se elimina soluţiile agresive rămase în microdepresiunile suprafeţei tratate.

Lustruirea electrochimică se execută atunci cînd se cere un *grad sporit de luciu şi netezime a suprafeţei*. Se aplică în scop *decorativ* sau pur *tehnic*, în special pieselor din oţel inoxidabil, care se lustruiesc greu şi pieselor cu configuraţie complexă, la care lustruirea mecanică nu asigură un luciu uniform.

Pentru ca operaţia să fie eficace nu trebuie neglijată prelucrarea mecanică anterioară. Piesa se degresează, se decapează şi se introduce în baia de lustruire în calitate de anod. Catodul este confecţionat din plumb, oţel inoxidabil sau cupru, după natura electrolitului utilizat.

În tabelul 3.3 sînt prezentaţi cîţiva electroliţi de lustruire cu regimul de lucru corespunzător.

După lustruire piesele se spală şi se usucă.

3.3.2. Acoperiri metalice

După destinaţia lor acoperirile metalice pot fi clasificate în următoarele categorii principale:

— acoperiri de *protecţie anticorosivă*;

— acoperiri *decorativ-protectoare*;

— acoperiri *rezistente la uzură* (cromarea dură);

— acoperiri cu *destinaţie specială* (plumbuirea pentru îmbunătăţirea proprietăţilor de antifricţiune, cuprarea pentru protecţia locală împotriva cementării, argintarea pentru mărirea conductibilităţii electrice).

Acoperirile metalice nu pot fi considerate straturi continue, care izolează complet metalul de bază de mediul corosiv. Ele prezintă dis-

TABELUL 3,2

Soluţii pentru decaparea metalelor

Metalul de decapat	*Componenţii soluţiei*	*Concentraţia*	*Temperatura, °C*
Oţel carbon	Acid sulfuric conc. ($d = 1,84$)	5—10 %(vol)	Pînă la 60
	Acid clorhidric	10—15 %	20
	Anhidridă cromică Acid fosforic	250 g/l 60 g/l	90—95
	Acid sulfuric conc. Acid clorhidric conc. Apă	60 cm³ 70 cm³ 870 cm³	20
Oţel inoxidabil	*Tratare preliminară*		
	Acid sulfuric Acid clorhidric	6—9 % (greut) 2—4 %(greut)	60—70
	Tratare finală		
	Acid azotic Acid fluorhidric	8—10 %(greut) 0,5—1 %(greut)	60—70
Fontă	Acid sulfuric conc. Acid fluorhidric conc. Apă	0,5 l 0,5 l 4 l	20
	Acid sulfuric conc. Acid azotic conc. Apă	300 cm³ 80 cm³ 620 cm³	50
Cupru, aliaje de cupru	*Tratare preliminară*		
	Acid azotic ($d = 1,38$) Acid clorhidric ($d = 1,17$)	1 l 10 cm³	20
	Tratare finală		
	Acid azotic ($d = 1,38$) Acid sulfuric ($d = 1,84$) Acid clorhidric ($d = 1,20$)	1 l 1 l 0,25 l	20
Aliaje de Cu cu conţinut ridicat de Cu	Sulfat feric	97,5 g/l	60—80
Aluminiu	Hidroxid de sodiu Fosfat trisodic Apă	15—60 g/l 20—30 g/l 1 l	50
	Carbonat de sodiu Fosfat trisodic Silicat de sodiu	50 g/l 50 g/l 20 g/l	50
Duraluminiu sau Al-Cu	Acid sulfuric conc. Fluorură de sodiu	10%(vol) 25—50 g/l	20
Zinc şi aliaje de zinc	Acid fluorhidric conc. Acid azotic conc. Apă	470 cm³ 470 cm³ 47 l	20

TABELUL 3.3

Electroliți și regimuri de lucru pentru lustruire electrochimică

Metalul sau aliajul	*Componenții băii*	*Concentrația*	*Temperatura, °C*	*Densitatea de curent, A/dm²*	*Durata, min.*	*Catod*
Cupru, aliaje de cupru	Acid fosforic	500 g/l	20	9	10	Plumb
	Acid fosforic Acid sulfuric	950 cm³ 50 cm³	60—65	5—10	10—15	Staniu Plumb
	Acid sulfuric Acid fosforic Acid cromic Apă	15 % 70 % 5 % 10 %	70	50	15	Cupru
Oțel carbon și oțeluri slab aliate	Acid fosforic Acid sulfuric Anhidridă cromică Apă	70 % 12 % 9 % 9 %	70—90	20	10	Oțel inoxidabil
Oțel inoxidabil	Acid sulfuric Acid fosforic Dextroză Apă	300 cm³ 600 cm³ 150 g 35 cm³	60—70	3—7	10	Oțel inoxidabil
	Acid fosforic Apă CrO_3	75 % 25 % până la saturarea electrolitului	80—100	100—200	0,5—2	Oțel inoxidabil

TABELUL 3.3 (continuare)

Oțel inoxidabil	Acid fosforic Glicerină Apă	300 cm³ 530 cm³ 90 cm³	110	7—8	15	Oțel inoxidabil
	Acid sulfuric Acid fosforic Anilină Apă	55 % 22 % 3 % 20 %	60	4	15	Oțel inoxidabil
Aluminiu, aliaje de aluminiu	Carbonat de sodiu Fosfat trisodic Apă	15 % 5 % 80 %	80	3—6	5—8	Oțel inoxidabil
	Acid sulfuric Acid fosforic Glicerină	400 cm³ 600 cm³ 10 cm³	60	10—20	15	Oțel inoxidabil
	Acid fosforic Anhidridă cromică Apă	60 % 20 % 20 %	60—65	30	2—3	Oțel inoxidabil

continuităţi şi anume : pori, zgîrieturi, exfolieri spontane, fisuri, desprinderi de strat. Acestea apar, fie datorită funcţionării suprafeţelor acoperite, fie datorită slabei aderenţe a stratului depus, fie tensiunilor interne prezente în strat. În dreptul acestor discontinuităţi inevitabile metalul de bază rămîne descoperit.

Metalul de acoperire şi cel de bază formează împreună cu mediul agresiv un element galvanic, prin funcţionarea căruia unul din ele se poate distruge.

În funcţie de valoarea potenţialelor, metalul de acoperire va juca rol de anod sau catod. În cazul în care potenţialul său este mai electronegativ acoperirea este *anodică* şi atacul preferenţial se exercită asupra metalului acoperirii, iar metalul de bază devenit catod va fi protejat. Exemple de acoperiri anodice sînt acoperirile de zinc şi cadmiu pe oţel, depunerea de staniu pe cupru sau de aluminiu placat pe aliajele aluminiu-cupru.

Acoperirile cu metal cu potenţial mai electropozitiv sînt *catodice* şi atacul electrochimic în microcuplul galvanic se va exercita asupra metalului de bază (anod), dizolvîndu-l. Acumularea produselor de coroziune va produce umflarea şi exfolierea acoperirii în dreptul porilor. Porozitatea acoperirii catodice trebuie deci riguros limitată. De aceea se măreşte corespunzător grosimea acoperirii sau se folosesc straturi combinate (cupru-nichel-crom), practic lipsite de pori. Cazuri practice de acoperiri catodice sînt straturile de nichel, cupru şi crom aplicate pe oţel.

Trebuie menţionat că mediul şi condiţiile de exploatare ale pieselor acoperite determină caracterul anodic sau catodic al stratului de protecţie. Astfel, zincarea, o acoperire anodică tipică pentru oţel, la temperatura peste 70°C devine catodică. Cromul, metal puternic electronegativ, în condiţii atmosferice este puternic pasivat şi astfel acoperirea de crom pe oţel are caracter catodic.

Metalele şi aliajele lor pot fi aplicate pe aproape toate celelalte metale şi aliaje utilizîndu-se metode mecanice, chimice şi electrochimice.

Acoperirea prin placare constă în *aplicarea uneia sau mai multor foi din metalul de acoperire peste metalul de bază* prin *presare simplă, laminare, lipire, sudare*, realizate la rece sau la cald. Aderarea stratului protector la metalul de bază se produce în urma *difuziunii*, sub

acţiunea simultană a temperaturii şi presiunii. Placarea se poate realiza pe o singură faţă sau pe ambele feţe. Grosimea stratului de metal protector este de 8—20% din grosimea metalului de bază. El asigură stabilitatea la coroziune, iar metalul de bază satisface cerinţele de rezistenţă mecanică.

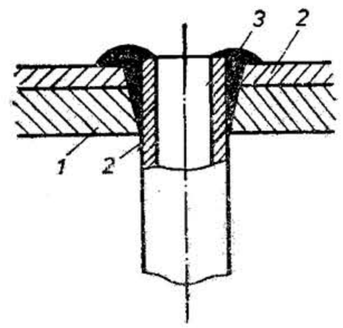


Fig. 3.7. **Construirea ţevii din oţel carbon cu acoperire de bimetal:**
1 — oţel carbon ; 2 — cupru ; 3—sudură.

Această metodă se utilizează pentru protecţia reactoarelor, cazanelor, vaselor de presiune, schimbătoarelor de căldură şi rezervoarelor de depozitare. Astfel se execută placarea oţelului cu plumb prin sudare precum şi cu aluminiu, nichel, oţel inoxidabil prin laminare la cald. În figura 3.7 este redat modul de placare a oţelului carbon cu cupru sau alamă la ţevile pentru condensatoarele din instalaţiile de sinteză a etilbenzenului. În mediul organic respectiv metalul de acoperire (cupru, alamă) este stabil dar confecţionarea ţevilor în întregime din acest material deficitar este nerentabilă, soluţia adoptată aducînd economii importante.

Placarea cu cupru şi alamă se realizează prin lipire şi laminare, iar placarea cu aur pentru obţinerea dubleurilor, prin presare sau laminare la cald a unui miez de bronz sau de alamă.

Metalele placate pot fi prelucrate ca şi materialul de bază. Stratul depus prin placare nu are pori, deci asigură o bună protecţie.

Un dezavantaj al metodei este că părţile frontale ale utilajelor sînt supuse unei coroziuni intense, deoarece zona de contact a celor două metale este expusă mediului corosiv. Se recomandă izolarea acestor zone periculoase sau găsirea unor soluţii constructive care să elimine posibilităţile de atac corosiv.

Acoperirea prin cufundare la cald se realizează prin *scufundarea piesei metalice în baia de metal topit*, rezistent la coroziune. La suprafaţa de separare a celor două metale se va forma un aliaj sau o serie de aliaje, care asigură aderenţa stratului de acoperire. Metoda se aplică metalelor uşor fuzibile ca : plumb, zinc, staniu, aluminiu, depuse în special pe oţel carbon (tabelul 3.4). Plumbuirea se aplică pe scară largă la protecţia anticorosivă a agitatoarelor, robinetelor şi ventilelor din instalaţiile de acid sulfuric. Se stanează sîrmele pentru filtre şi site, tuburile şi tablele pentru cutiile de conserve.

Stratul de metal depus este aderent, dens, dar prezintă dezavantajul neuniformităţii. Metoda se aplică în special pentru piesele cu

TABELUL 3.4

Acoperirea prin cufundare la cald

Metal de bază	*Acoperiri metalice*
Fontă Cupru	Aluminiu, cositor Plumb, plumb/cositor (aliaj), cositor
Oţel	Aluminiu, plumb, plumb/cositor (aliaj), cositor, zinc

sudură interioară, pentru ţevi, tuburi etc., fiind considerată cea mai economică în vederea obţinerii unei acoperiri relativ groase. În afara neuniformităţii, metoda are dezavantajul de a nu putea fi aplicată unor piese de dimensiuni mari şi presupune un consum mare de metal.

Acoperirea prin pulverizare (metalizarea) constă în *proiectarea particulelor din metal rezistent chimic pe suprafaţa metalică fierbinte*, cu ajutorul unui *jet de aer comprimat*. Metalul pulverizat este reţinut mecanic pe suprafaţa piesei formînd un strat gros şi aderent. Pe această cale se depune aluminiul, zincul, cadmiul, staniul plumbul, cuprul, oţelurile inoxidabile şi unele aliaje neferoase (bronzurile), în special pe oţel carbon. Procedeul nu este adecvat pentru acoperirea interiorului cavităţilor dar are avantajul de a putea fi aplicat şi pe teren.

Procedeul mai nou, cu plasmă, utilizează un gaz inert (argon, azot) disociat într-un arc electric, care-i ridică temperatura la 8 160 — 16 140°C. În fluxul de gaz se introduce metalul sub formă de pulbere şi acesta se topeşte pe măsură ce este dirijat pe suprafaţa metalului.

În industria utilajului chimic, metoda pulverizării se aplică la acoperirea rezervoarelor mari şi a reactoarelor în curs de montare sau deja montate, la protecţia anticorosivă şi refractară a cuptoarelor tubulare şi creuzetelor pentru topirea electrică, la protejarea suprafeţelor interioare ale conductelor. Procedeul se aplică de asemenea, pentru corectarea rebuturilor de turnare şi pentru recondiţionarea pieselor uzate.

Dezavantajul metodei constă în consumul mare de metal (40% pierderi), rezistenţa mecanică redusă a stratului la tracţiune şi încovoiere şi în porozitatea lui.

Acoperirea prin difuziune se bazează pe *difuziunea metalului de acoperire în adîncimea piesei de oţel*, cu formarea la suprafaţă a unui strat de aliaj de tipul soluţiei solide, rezistent la coroziune (strat de difuziune). Procedeul constă în tratarea metalului de bază cu pulberi metalice, judicios alese sau cu vapori şi difuziunea acestora în substrat, prin încălzire.

În această categorie de acoperiri intră o serie de procese tipice :

Termoalitarea obţine o acoperire de oţel slab aliat cu aluminiu (grosimea 1 mm şi un conţinut de 25% aluminiu). Se realizează prin

introducerea piesei metalice de oţel carbon sau fontă într-un dispozitiv etanş, care conţine amestecul format din pulbere de aluminiu sau aliaj fier-aluminiu, bogat în aluminiu, din umplutură inertă de Al_2O_3 sau caolin şi din clorură de amoniu. Amestecul se încălzeşte la 1 000°C timp de 2—4 ore. Umplutura inertă măreşte suprafaţa de contact a aluminiului cu piesa metalică şi împiedică scurgerea aluminiului topit. Clorura de amoniu se descompune prin încălzire conform ecuaţiei :

$$2\ NH_4Cl \rightarrow N_2 + Cl_2 + 4\ H_2 \qquad (3.1)$$

Gazele formate prin descompunerea termică a clorurii de amoniu creează o atmosferă protectoare, care evită oxidarea aluminiului şi în acelaşi timp uşurează difuziunea aluminiului spre suprafaţa piesei metalice. Formarea stratului de difuziune are loc conform reacţiilor :

$$\begin{gathered} 2\ Al + 3\ Cl_2 \rightarrow 2\ AlCl_3 \\ H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ HCl \\ Al + 3\ HCl \rightarrow AlCl_3 + 3/2\ H_2 \\ m\ Fe + n\ AlCl_3 \rightarrow Al_nFe_m + 3\ n/2\ Cl_2 \end{gathered} \qquad (3.2)$$

Se recomandă ca termoalitarea să se aplice pieselor deja montate, deoarece în strat se formează şi compuşi intermetalici fragili, care nu rezistă la prelucrare mecanică. Acoperirea poate rezista la temperaturi înalte de oxidare (fig. 3.8). Se alitează piesele care vin în contact cu gaze fierbinţi ce conţin compuşi cu sulf, armăturile cazanelor, cuptoarelor şi mufelor, în contact cu atmosferă oxidantă.

Termocromarea (*cromizarea*) constă în formarea unui strat superficial de difuziune, de aliaj fier-crom cu pînă la 10% crom, care conferă piesei metalice rezistenţă la acizii oxidanţi de diferite concentraţii, rezistenţă termică şi rezistenţă la uzură, datorită carburilor de crom, formate în stratul de difuziune, precum şi o duritate mare.

Se aplică pieselor din oţel nealiat cu 0,1—0,2% C, care sînt încălzite într-un amestec de ferocrom şi clorură de amoniu, la 1 000—1 150°C, timp de 5—6 ore.

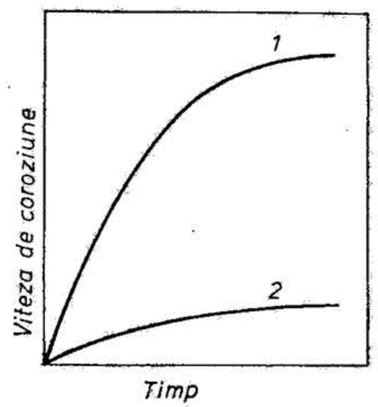


Fig. 3.8. **Influenţa termoalitării asupra rezistenţei la coroziune a oţelului, sub acţiunea gazelor la temperatură înaltă :**
1—metal neprotejat ; *2*—metal termoaliat.

Termosilicierea constă în formarea unui strat superficial de difuziune, compus din aliaj fier-siliciu cu 10% siliciu, avînd o grosime de aproximativ 0,5 mm şi chiar mai mare. Piesele de oţel nealiat sau de fontă cenuşie se introduc într-o masă de pulbere de fier-siliciu sau carbură de siliciu în atmosferă de clor la 850—1 000°C, timp de 2—3 ore. Acoperirea are rezistenţă termică mare (strat refractar) şi rezistenţă chimică apreciabilă în atmosferă, în apă, în acid sulfuric şi acid clorhidric.

Serardizarea (cementarea cu zinc) se execută în pulberi de zinc încălzit la 350 — 400°C şi parţial oxidat, timp de 3—4 ore. Se formează o acoperire ieftină şi uniformă care constă integral dintr-un aliaj zinc-fier. Procedeul se recomandă pentru piesele cu profile complicate şi cu dimensiuni mici (piuliţe, buloane).

Acoperirea prin depunere electrolitică este metoda cea mai larg folosită pentru executarea straturilor protectoare metalice şi constă *în electroliza soluţiilor apoase de săruri ale metalului respectiv*. În prezent, se utilizează 33 metale sau aliaje diferite pentru acoperirea suprafeţelor destinate să lucreze în medii agresive.

Calitatea depunerii depinde de gradul de pregătire a suprafeţei destinată acoperirii şi de condiţiile de electroliză: compoziţia băii (electrolitului), natura electrozilor, densitatea medie de curent, temperatura, agitarea soluţiei etc.

Piesa de acoperit se leagă la catodul unei surse de curent continuu. Anodul poate fi confecţionat din metalul care se depune (metoda cu anod solubil), cum este cazul la cuprare, nichelare, zincare sau poate fi alcătuit dintr-un metal neatacabil: plumb, platină sau din grafit (metoda cu anod insolubil) cum se utilizează la cromare.

Baia de electroliză conţine sarea metalului de acoperit într-o concentraţie bine determinată, substanţe tampon, care menţin constantă aciditatea (*p*H-ul) soluţiei şi diverse adaosuri organice şi anorganice pentru obţinerea de depuneri lucioase, compacte şi lipsite de pori.

Durata electrolizei pentru obţinerea unei depuneri de grosime dorită se calculează cu relaţia:

$$t = \frac{600 \cdot d \cdot \rho}{K \cdot I \cdot R_c}, \qquad (3.3)$$

în care: t este timpul exprimat în minute; d — grosimea depunerii, în mm; ρ — greutatea specifică a metalului depus, exprimată în g/cm³; K — echivalentul electrochimic al metalului, în g/Ah; R_c — randamentul de curent, în %; I — densitatea de curent în A/dm².

La catod are loc depunerea metalului din soluţie. Atunci cînd potenţialul de descărcare al metalului este mai electronegativ decît potenţialul hidrogenului, concomitent are loc descărcarea hidrogenului, într-o pondere care va depinde de regimul de lucru. Astfel, la cuprare:

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$$

iar la nichelare (3.4)

$$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$$

$$2\ H^+ + 2e \rightarrow 2\ H \quad \text{şi} \quad 2H \rightarrow H_2$$

La anod are loc fie dizolvarea metalului care trebuie depus, fie descărcarea altui ion. De exemplu, la cuprare sau nichelare:

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$$

$$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e \qquad (3.5)$$

iar la cromare (anozi insolubili de plumb)

$$4\ OH^- - 4e \rightarrow O_2 + 2\ H_2O$$

Acoperirile metalice obţinute prin electroliză aderă bine la suprafaţa metalului, sînt de puritate mare şi uniforme ca grosime. Acoperirea se realizează într-un singur strat sau în straturi succesive (cupru, nichel, crom).

Pentru construirea utilajului chimic prezintă interes acoperirea oţelului, uneori şi a fontei cu nichel, staniu, zinc, crom, cadmiu plumb.

Prin nichelare se formează un strat lucios, rezistent la acţiunea alcaliilor, a soluţiilor de săruri şi acizi organici slabi precum şi la coroziunea atmosferică.

Stanarea se efectuează pentru protejarea aparaturii chimice, care vine în contact cu atmosfera umedă, cu soluţii acide şi cu compuşi cu sulf.

Cadmierea se aplică pentru protejarea suprafeţelor metalice în contact cu cloruri şi gaze industriale.

Acoperirile de zinc sînt destinate protejării oţelului în contact cu aerul umed, cu atmosfera poluată cu gaze de ardere sau în contact cu produsele petroliere.

TABELUL 3.5

Condițiile de obținere a cîtorva depuneri galvanice

Acoperirea protectoare	*Componenții electrolitului*	*Cantitatea, g/l*	*Temperatura, °C*	*Anozi*	*Densitatea de curent, A/dm²*	*Observații*
Zinc	Sulfat de zinc Sulfat de aluminiu	500 30	18—25	Zn	8—10	
	Oxid de zinc Hidroxid de sodiu Cianură de sodiu	40 100 70	30	Zn	2	Pentru piese cu formă complicată
Cadmiu	Sulfat de cadmiu Acid boric Clorură de sodiu	110 30 6	50	Cd	1—3	
	Oxid de cadmiu Cianură de sodiu Hidroxid de sodiu	30 130 25	20—30	Cd	2—4	
Nichel	Sulfat de nichel Clorură de nichel Acid boric	300 40 30	30—50	Ni	1—2	Nichelare semilucioasă
	Sulfat de nichel Clorură de sodiu Acid boric Sulfat de magneziu Lauril-sulfonat de sodiu Zaharină Furfurol	350 30 35 15 0,2 5 0,5(ml/l)	50	Ni	4—5	Nichelare lucioasă

TABELUL 3.5 (continuare)

Crom decorativ-protector (0,2—0,5 μm)	Anhidridă cromică Acid sulfuric (d = 1,84)	250 2,5	45—55	Pb cu 6 %Sb	15—60	
	Anhidridă cromică Sulfat de stronțiu Fluorosilicat de sodiu	250—400 5—8 14—20	35—45	Pb	8—15	Baie cu autoreglare
Crom dur (100—1 000 μm)	Anhidridă cromică Acid sulfuric (d = 1,84)	150 1,5	55—65	Pb	45—100	
Crom poros	Anhidridă cromică Acid sulfuric	150—250 1,5—2,5	50—55	Pb	50—70	Depunere catodică 0,15—2,5 mm
					40—55	Atac anodic pînă la 40—75 m
Cupru	Sulfat de cupru Acid sulfuric	250 75	25	Cu	1—2	Nu se folosește la piese de oțel
	Cianură de cupru Cianură de sodiu liberă Carbonat de sodiu	90 20 44	25	Cu	1,5—2	Pt. piese de oțel și aliaje de zinc
Staniu	Sulfat stanos Acid sulfuric (d—1,84) Acid crezolsulfuric β-naftol Gelatină	55 90 100 1 2	25	Sn	1—2,5	Pentru piese cu profil simplu
	Stanat de sodiu Hidroxid de sodiu Acetat de sodiu	85 15 20	70	Sn	2—3	Pentru piese cu configurație complicată

TABELUL 3.5 (continuare)

Acoperirea protectoare	*Componenții electrolitului*	*Cantitatea, g/l*	*Anozi*	*Temperatura, °C*	*Densitatea de curent, A/dm²*	*Observații*
Alamă	Cianură de cupru	75	Aliaj Cu-Zn 70% — —30%	45	0,5—2	În scop decorativ sau ca substrat pt. nichelare, argintare, caucicare
	Cianură de zinc	30				
	Cianură de sodiu	150				
	Hidroxid de sodiu	5				
	Carbonat de sodiu	15				
Zinc-cadmiu	Cianură de zinc	30	Aliaj Zn 75% Cd 25%	20—30	0,5—1	Depuneri cu rezistență mare la coroziune în condiții grele de exploatare
	Hidroxid de cadmiu	8				
	Cianură de sodiu	45				
	Hidroxid de sodiu	30				
Nichel-zinc (20% Ni)	Oxid de zinc	15	Zn și Ni	40	0,2—3	Depuneri cu duritate și rezistență la coroziune superioară zincului, ce rezistă pînă la temperaturi de 500°C
	Clorură de nichel	40				
	Clorură de amoniu	250				
	Acid boric	20				

Pentru a mări proprietățile protectoare ale acoperirii de cadmiu și de zinc, după depunere se efectuează o pasivare prin cufundarea piesei în soluții de acid cromic.

Cromarea se realizează pentru protejarea suprafețelor metalice în medii acide sau alcaline oxidante sau în contact cu compușii sulfuroși. Depunerile de crom sînt aderente, prezintă rezistență mare la uzură și rezistență termică ridicată. Prin cromare dură se obțin straturi groase de crom, de mare duritate, iar prin cromarea poroasă se îmbunătățesc proprietățile de ungere ale suprafețelor metalice în mișcare.

Stratul de plumb se depune pe suprafețele care vin în contact cu acidul sulfuric de diferite concentrații, cu sulfații, cu sulfurile sau cu gazele sulfuroase. Avînd o duritate mică, stratul de plumb trebuie să fie mai gros (50—2 000 μm).

În ultimul timp se depun pe cale electrolitică aliaje binare și ternare.

În tabelul 3.5 sînt prezentate condițiile de obținere a unor depuneri metalice și a unor aliaje.

3.3.3. Acoperirile nemetalice de natură anorganică

Realizarea pe cale artificială a unor pelicule protectoare cu însușiri decorative conferă metalului o stare pasivă față de diferite medii corosive. Straturile de fosfați, oxizi, cromați și de email se utilizează larg în industrie pentru protejarea oțelului și altor metale expuse la acțiunea diferitelor medii corosive.

Fosfatarea fontei și a oțelurilor nealiate sau slab aliate constă în *formarea unei pelicule protectoare de fosfat stabil*, pe cale chimică sau electrochimică.

Calea chimică utilizează o soluție de fosfați de mangan și fier în, care se cufundă piesa la temperatura de 98°C. Schema generală simplificată a reacției de fosfatare este următoarea :

$$Fe + 3\,Zn(H_2PO_4)_2 \rightarrow \underbrace{Zn_3(PO_4)_2 + FeHPO_4}_{\text{Strat de fosfat}} + 3\,H_3PO_4 + H_2 \quad (3.6)$$

Metoda electrochimică utilizează curent continuu sau alternativ iar electrolitul conține acid fosforic, oxid de zinc și fosfat trisodic. În perioada anodică a curentului alternativ are loc dizolvarea fierului iar în cea catodică degajarea hidrogenului.

Acoperirile protectoare obţinute prin fosfatare sînt aderente rezistente în medii slab acide şi la umezeală. Au structură poroasă şi proprietăţi absorbante, ceea ce permite folosirea lor ca înlocuitor de grund pentru vopsele.

În cazul cînd stratul de fosfaţi trebuie să asigure singur protecţia piesei, acesta este pasivat într-o soluţie de bicromat sau este impregnat la cald cu ulei.

Oxidarea constă în *formarea unor pelicule artificiale de oxizi pe suprafaţa metalului*, prin metode chimice şi electrochimice, în scopul măririi rezistenţei la coroziune. Oxidarea se aplică aliajelor feroase şi neferoase în special aliajelor de aluminiu şi de magneziu.

Oxidarea oţelului (brunarea) se realizează prin tratarea suprafeţelor metalice la cald (150°C) cu amestecuri oxidante, care în majoritatea lor conţin hidroxid de sodiu, azotat de sodiu şi azotit de sodiu în topitură sau soluţie. Suprafaţa oxidată are o culoare neagră şi păstrează un luciu metalic specific.

Oxidarea oţelului pe cale electrolitică este o metodă accelerată (durata 10—30 minute). Se efectuează în soluţii concentrate (300—400 g/l) hidroxid de sodiu la temperatura de 80°C. Se obţin pelicule cu calităţi protectoare mai bune decît pe cale chimică. Peliculele mate se obţin în soluţii de hidroxid foarte concentrate (aproximativ 1 000 g/l) şi sînt mai rezistente la coroziune decît cele lucioase.

Oxidarea anodică a aluminiului (aloxarea) utilizează soluţii de acid sulfuric, anhidridă cromică, acid oxalic (tabelul 3.6) ca electrolit. Obiectul de aluminiu este introdus în baie ca anod; catodul este o placă de plumb. Oxigenul degajat la anod reacţionează cu suprafaţa metalului formînd o peliculă de oxid (Al_2O_3) aderentă, elastică şi poroasă. Pentru înlăturarea porozităţii care i-ar micşora proprietăţile protectoare, piesa acoperită se introduce în apă fierbinte

TABELUL 3.6

Condiţii de lucru pentru oxidarea electrolitică a aluminiului

Componenţii băii	*Concentraţia, %*	*Temperatura, °C*	*Densitatea de curent, A/dm²*	*Durata, min.*	*Grosimea peliculei, μm*	*Culoarea filmului*
Acid sulfuric	10—20	20—30	1,3—2	15—45	8—25	Transparent
Anhidrida cromică	2,5—3	40	0,3—0,6	10—35	2—8	Gri-mat
Acid oxalic	3—5	15—35	1—2	20—60	10—30	Galben

la 80°C, cînd în pori are loc hidratarea oxidului. Odată cu compactizarea poate fi fixat şi un colorant sau un inhibitor de coroziune.

Cromatarea suprafeţelor metalice neferoase (zinc, aluminiu, magneziu, cadmiu) constă în *tratarea suprafeţelor metalice cu soluţii acide de bicromat de potasiu sau cu acid cromic*, în urma căreia se obţine un strat de cromaţi micşti, alcalini. Pelicula de cromaţi este neporoasă, lucioasă cu aspect decorativ şi cu acţiune pasivantă asupra metalului. În contact cu un mediu agresiv, cromatul din peliculă este cedat treptat şi acţionează ca un inhibitor anodic.

Emailarea *aparaturii chimice este destinată în special protecţiei anticorosive a oţelului şi fontelor în contact cu medii agresive.* Emailul este o masă sticloasă, deseori opacă, obţinută prin topirea rocilor naturale cu fondanţi, care contribuie la scăderea temperaturii de topire şi cu oxizi, care conferă aderenţă şi culoare stratului de email.

Emailul ca material nemetalic posedă proprietăţi fizice cu totul deosebite de cele ale oţelului. Astfel, rezistenţa la tracţiune a emailului reprezintă 11% din cea a oţelului, iar rezistenţa la compresiune 40%. Emailul este casant, puţin elastic şi prezintă un coeficient de dilatare termică mult mai mic decît cel al oţelului. Pentru ca aceste două materiale să formeze un tot unitar şi să lucreze împreună fără ca stratul de email să se deterioreze, trebuie respectate anumite condiţii tehnice referitoare la compoziţia emailului precum şi la prelucrarea oţelului.

Condiţiile cele mai importante, impuse emailărilor pentru industria chimică sînt:

— aderenţă bună a emailului pe oţel;
— stabilitate chimică a emailului la acizi şi la soluţii alcaline concentrate;
— stabilitate bună la şocurile termice;
— lipsa porilor în email;
— rezistenţă la şoc mecanic.

Aderenţa bună a stratului de email pe table de oţel se asigură cu ajutorul emailului de bază (grund), aplicat primul, iar emailul de acoperire, aflat deasupra trebuie să îndeplinească condiţiile de stabilitate chimică şi de rezistenţă la uzură.

Emailul de grund trebuie să îndeplinească condiţii speciale de elasticitate în calitate de strat intermediar, *pentru a prelua tensiunile datorate variaţiilor bruşte de temperatură.*

Oxidul de cobalt conţinut în email se descompune parţial, cobaltul precipită la suprafaţa metalului şi concomitent se formează o cantitate corespunzătoare de oxid feros (FeO). Aderenţa se datoreşte pre-

10—c. 170

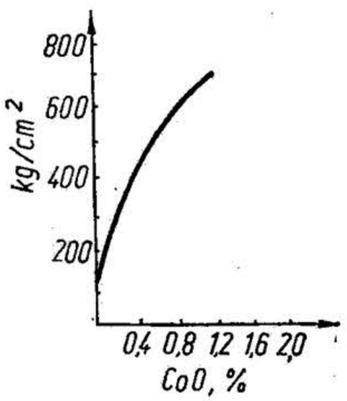


Fig. 3.9. Influența CoO asupra aderenței emailului la oțel.

zenței acestui oxid și se explică prin interacțiunile chimice metal-oxigen, care se stabilesc la suprafața de contact metal-email. Concomitent are loc și un atac al suprafeței oțelului, provocat de elementele locale fier-cobalt, atac de pe urma căruia se creează cavități, în care emailul se poate ancora mecanic.

În figura 3.9 este redată influența conținutului de oxid de cobalt asupra aderenței emailului la oțel.

În cazul fontei, aderența stratului de grund este de natură mecanică constînd din ancorarea puternică a emailului în numeroșii pori de pe suprafața fontei, fără să fie necesar un mecanism special de aderență. Din această cauză emailurile de grund pentru fontă nu conțin aproape deloc oxizi de aderență.

Emailarea se realizează în modul următor : pe suprafața metalului curățită și încălzită la 650—800°C, pentru înlăturarea tensiunilor interne, se aplică prin pulverizare emailul de grund (aflat sub formă de pulbere). Se arde stratul depus în cuptor la 880—920°C pentru vitrifiere. După răcire, peste acest strat se aplică un email de acoperire rezistent la acizii minerali și organici, la gaze fierbinți și la alcalii. Se fixează acest strat prin ardere în aceleași condiții. Operația se repetă, aplicîndu-se straturi noi de email de acoperire pînă la atingerea grosimii dorite. În general, emailarea oțelului și a fontei se face în 3—4 straturi, realizîndu-se o grosime de 0,6—1 mm.

Nu se recomandă emailarea aparatelor și vaselor supuse variațiilor bruște de temperatură sau supraîncălzirilor locale, cînd pot apărea fisuri în stratul de email.

Se emailează aparatele cu formă simplă. Pentru a evita deformațiile, aparatul trebuie să fi rigid, deci să aibă o grosime a pereților mai mare de 6 mm. Locurile de trecere și de îmbinare trebuie să evite muchiile și colțurile. Se recomandă adoptarea suprafețelor cilindrice sau sferice.

Repararea stratului de email deteriorat nu se poate face prin aplicarea de email pe zonele defecte (emailarea locală). Se cunosc următoarele procedee :

— repararea cu ajutorul unor cimenturi și materiale plastice rezistente la agenții corosivi respectivi ;
— plombarea cu aur ;
— aplicarea unor depuneri de tantal cu garnitura de teflon.

Emailarea se aplică vaselor de reacție, rezervoarelor, coloanelor de rectificare, autoclavelor, pompelor din industria anorganică și organică pentru operații de sulfonări, clorurări, hidrolize, polimerizări, sinteze biochimice etc.

La I.P.R.U.C. Făgăraș s-au obținut emailuri, ale căror caracteristici sînt comparabile cu cele obținute pe plan mondial.

Acoperirile cu sticlă se aplică mai ales *pe oțel și aliaje pe bază de nichel.* Se utilizează oțeluri cu proprietăți speciale și cu un conținut redus de gaze, deoarece acestea degajîndu-se în timpul exploatării utilajului pot forma găuri în acoperire.

În industria chimică se acoperă cu sticlă interiorul aparatelor care vine în contact cu acizii concentrați (cu excepția acidului fluorhidric) : reactoare, rezervoare, conducte etc.

Tehnologia de obținere a straturilor de sticlă este următoarea : pe suprafața metalică sablată, decapată și încălzită la temperatura de 760—870°C se aplică sticla sub formă de pulbere. La această temperatură sticla se topește și aderă pe metal.

Uneori se aplică două calități de sticlă : o sticlă borosilicică pentru a face o bună legătură cu metalul și o sticlă cu conținut mare de silice, rezistentă la acțiunea acizilor.

Acoperirea cu sticlă trebuie să izoleze complet metalul de acțiunea agentului agresiv, întrucît nu există nici o posibilitate de protecție suplimentară.

Căptușirea cu materiale ceramice *a instalațiilor și aparatelor care vin în contact cu agenții agresivi,* în condiții de temperaturi înalte este larg utilizată în industria chimică.

În funcție de tipul și dimensiunile aparatelor, căptușirea se efectuează cu *cărămizi antiacide, plăci ceramice și blocuri refractare și antiacide fasonate.*

Plăcile de gresie ceramică, de dimensiuni și forme diferite sînt folosite pe scară largă la căptușirea aparatelor care vin în contact cu medii agresive, dar fără schimbări bruște de temperatură. Plăcile ceramice antiacide stabile termic rezistă și la atacul chimic și la șocul termic. Astfel, ele se utilizează în instalațiile din industria de celuloză și hîrtie, în industria chimică de sinteză etc.

Pentru căptușirea suprafețelor conice, sferice și curbe se folosesc plăci ceramice cu secțiunea în formă de trapez.

Blocurile antiacide, fasonate pentru căptușirea turnurilor de spălare, uscare sau absorbție în industria acizilor minerali trebuie să aibă limita de rezistență la compresiune de minimum 250 kg/cm².

Materialele ceramice refractare se folosesc pentru căptușirea reactoarelor, a cuptoarelor (ca de exemplu cele de prăjire a piritei),

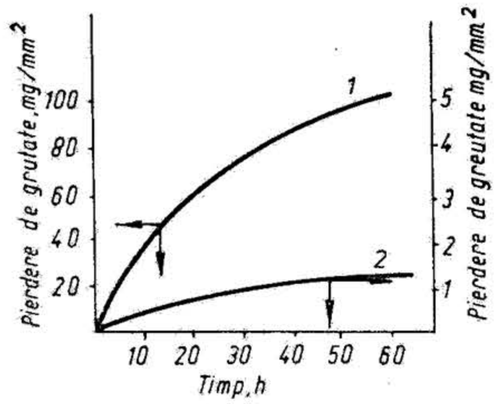


Fig. 3.10. **Rezistența la oxidare în aer, la 900°C:**
1—a oțelului neprotejat; 2—a oțelului acoperit cu material ceramo-metalic cu Cr_3C_2.

a furnalelor și a altor instalații, care funcționează în medii agresive la temperaturi înalte.

Pentru instalațiile care lucrează la temperaturi foarte înalte, în medii agresive se folosesc acoperiri refractare speciale, pe bază de compuși neoxidici ai metalelor termorezistente. Astfel se folosesc produse refractare pe bază de siliciuri de molibden și wolfram, care în timpul exploatării trec în structuri de forma Mo_5Si_3 și W_5Si_3, cu temperatura de topire de 2 100°C respectiv 2 300°C. Alți compuși neoxidați utilizați sînt nitrurile termorezistente ale metalelor tranziționale de titan, zirconiu și hafniu, rezistente la temperaturi pînă la 2 950°C.

Din amestecul format din compuși neoxidici sub formă de pulbere fin dispersată și sticlă, presat la cald în forme de grafit se obține un material refractar, anticorosiv, folosit la protejarea instalațiilor metalice, care vin în contact cu gazele fierbinți agresive sau cu soluții acide concentrate, la temperaturi înalte.

Materialele ceramo-metalice obținute prin combinarea produșilor neoxidici sau a oxizilor metalici cu un metal sau aliaj metalic au o bună rezistență chimică și termică. Ele sînt folosite la protecția instalațiilor supuse corodării sub acțiunea gazelor la temperatură înaltă.

În figura 3.10 se prezintă rezistența oțelului acoperit cu material ceramo-metalic pe bază de 85 % Cr_3C_2 și 15 % Ni la coroziunea atmosferică, la temperatura de 900°C, în comparație cu oțelul neprotejat. Se observă că oțelul protejat rezistă de aproape 100 ori mai bine decît cel neprotejat.

Acoperirile ceramo-metalice au găsit aplicații în tehnica nucleară, la motoarele cu reacție și la confecționarea sculelor care lucrează la temperatură înaltă.

Beștaunitul, andezitele și tufurile vulcanice sînt folosite la căptușirea aparatelor care vin în contact cu acizi minerali și gaze agresive la temperaturi pînă la 900°C, la căptușirea conductelor de gaze din instalațiile de acid sulfuric, a vaselor de decantare și a turnurilor de absorbție și uscare din instalațiile de sinteză a acizilor minerali.

În figura 3.11 este prezentată o secțiune într-un vas de concentrare a acidului sulfuric, confecționat din oțel și căptușit cu două rînduri de beștaunit.

Rocile topite (diabaz, bazalt), turnate sub formă de plăci și cărămizi sînt aplicate pe metal, pentru căptușirea antiacidă și refractară a autoclavelor, a băilor de electroliză, a rezervoarelor, a morilor cu bile din industria sticlei și materialelor plastice.

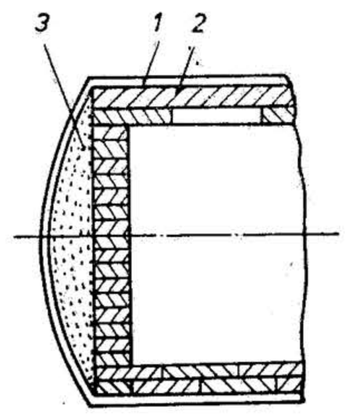


Fig. 3.11. **Secțiune printr-un vas căptușit cu blocuri de beștaunit:**
1—perete de oțel; 2—căptușeală de beștaunit; 3—beton antiacid.

La căptușirea instalațiilor cu materiale ceramice se folosesc ca lianți cimenturile. Eficacitatea căptușelii depinde de alegerea cimentului și de modul de aplicare.

În timpul lucrărilor de zidire a căptușelii este necesar să se mențină în interiorul instalației o temperatură constantă, de minimum 15—20°C.

Înainte de darea în exploatare, aparatul căptușit se supune unui tratament cu acid sulfuric, care definitivează întărirea cimentului.

Căptușirea prin folosirea cimentului silicic ca liant prezintă dezavantajul unei rezistențe mici la schimbări bruște de temperatură și la vibrații.

Pentru a asigura o bună comportare în contact cu agenții chimici s-au elaborat chituri și cimenturi anticorosive cu lianți de natură organică.

3.3.4. Acoperiri organice

Materialele organice folosite pentru protecția anticorosivă sînt *polimerii, elastomerii, masele bituminoase, asfaltul*. Protecția cu straturi organice se realizează prin *tehnica peliculogenă*, prin *căptușire, placare, înfășurare*.

Acoperirea cu materiale organice constă în depunerea unui strat sau a unei pelicule de material organic, cu stabilitate chimică ridicată pe un suport metalic feros sau neferos, în scopul protejării lui anticorosive. Acoperirea organică mai poate asigura în funcție de compoziția ei chimică, diferite proprietăți speciale ca : izolarea termică

şi electrică, rezistenţa la abraziune, fricţiune înaltă sau scăzută a suprafeţei, culoare codificată, calităţi antiaderente şi autolubrifiante.

Indiferent de tehnologia depunerii adoptată, eficienţa protecţiei depinde de calitatea suprafeţei, determinată de tratamentul ei prealabil.

Metoda depunerilor organice anticorosive cunoaşte o largă răspîndire la protecţia utilajelor din industria chimică, datorită eficienţei, costului scăzut şi rapidităţii aplicării depunerii pe suprafeţe mari.

Acoperiri cu materiale peliculogene. Materialele capabile să formeze pelicule se aplică sub formă de *soluţii* (lacuri şi vopsele) *dispersii apoase de polimeri şi dispersii neapoase*, în solvenţi în care polimerul nu este solubil (plastisoli, organosoli etc.). Pentru prepararea lor se foloseşte o gamă largă de uleiuri şi compuşi celulozici, răşini sintetice şi unele cauciucuri sintetice.

Formarea peliculei de lac şi vopsea este fie rezultatul unor procese fizice (evaporarea solventului), fie rezultatul unor reacţii chimice (oxidare şi polimerizare). Evaporarea soluţiilor poate fi realizată în condiţii de temperatură normală sau poate fi accelerată prin încălzirea piesei protejate în cuptor. Formarea peliculei prin polimerizare poate decurge la temperatura camerei, în prezenţa unor agenţi de întărire sau prin încălzirea în cuptor.

Acoperirea cu dispersii de polimer necesită evaporarea solventului, urmată de încălzirea la o temperatură care să realizeze topirea optimă a polimerului (coacerea). Prin coacere, polimerul se sinterizează formînd o acoperire uniformă. Sinterizarea constă în principiu din legarea particulelor unei substanţe în stare de pulbere sub acţiunea căldurii şi fără aport exterior şi simultan de presiune.

În unele cazuri din cauza evaporării lente a solvenţilor este necesară preîncălzirea piesei acoperite, înainte de a fi supusă operaţiei de coacere. Este necesar ca temperatura de încălzire să nu producă degradarea polimerului.

Acoperirea cu dispersii de teflon ridică probleme speciale datorită aderenţei slabe a polimerului cu calităţi antiaderente şi autolubrifiante la metal. Aderenţa stratului de teflon la metal poate fi îmbunătăţită prin amestecare cu răşini modificatoare, capabile să reticuleze uşor şi cu aderenţă mare la metal, ca de exemplu glicidilacrilaţii.

Prin aplicarea corectă şi prin tratamentul termic corect de coacere a teflonului modificat se produce o stratificare în pelicula de acoperire în sensul realizării unui strat bogat în componente fluorurate la suprafaţa exterioară, în contact cu agentul agresiv şi a unui strat bogat în răşină modificatoare în partea de contact cu metalul. Astfel,

se îmbunătăţeşte aderenţa la metal, fără a se înrăutăţi proprietăţile anticorosive, autolubrifiante şi antiaderente ale teflonului.

Dispersia apoasă de teflon este aplicată prin pulverizare sau imersiune. Stratul depus este uscat în aer 5—10 minute, încălzit la 200°C, timp de 15 minute (operaţia de precoacere) şi apoi supus operaţiei de coacere. Temperatura şi timpul de coacere depinde de natura metalului ce urmează a fi acoperit şi de compoziţia răşinii modificatoare.

Printr-o singură operaţie de acoperire se obţine un strat de 25—30 μm. Pentru obţinerea unor acoperiri mai groase se pot aplica straturi multiple.

Cele mai bune acoperiri peliculogene se realizează pe suprafeţele grunduite şi chituite.

Grunduirea constă în aplicarea unui strat intermediar pe suprafaţa metalului, în scopul interacţiunii puternice între metal şi peliculele de acoperire. Grunduirea se efectuează imediat după pregătirea suprafeţei metalice, cu un strat de grund anorganic (fosfat, cromat sau oxid) sau cu un strat de grund organic, pe bază de lac sau vopsea. Deseori pentru a mări capacitatea protectoare a peliculei se foloseşte grunduirea în strat dublu anorganic (strat de fosfaţi şi cromaţi) şi organic.

După grunduire, atunci cînd suprafaţa prezintă neregularităţi se umplu cu chit adînciturile suprafeţei. Nu se admit grosimi ale stratului de chit mai mari de 0,5 mm pentru a se evita astfel crăparea stratului. Chiturile se prepară pe bază de ulei sau de răşini sintetice.

Suprafeţele chituite se şlefuiesc pentru netezirea asperităţilor, apoi se aplică acoperirea cu lac sau cu vopsea, în unul sau în mai multe straturi de acelaşi tip sau combinate. În condiţiile coroziunii atmosferice se depun 3—4 straturi, în condiţiile coroziunii intense se depun pînă la zece straturi de lac sau vopsea.

Mecanismul de protecţie prin pelicula de lac sau vopsea nu constă într-o simplă izolare a metalului de contactul cu agenţii agresivi, fapt confirmat de constatarea că, deşi poros, stratul peliculogen este protector.

Suprafaţa de separare dintre metalul de acoperire şi pelicula de vopsea are o rezistenţă mult mai mare decît masa propriu-zisă a peliculei pentru trecerea ionilor. Pelicula de vopsea are rolul numai de a proteja acest strat aderent, de distrugere. Se presupune că în unele cazuri suprafaţa limită ar fi alcătuită dintr-un oxid metalic ce se formează sub acţiunea oxidantă a unor pigmenţi din vopsea (cromaţi, azotaţi), care se comportă ca o rezistenţă electrică. În plus, moleculele polare ale substanţelor peliculogene se adsorb pe suprafaţa cor-

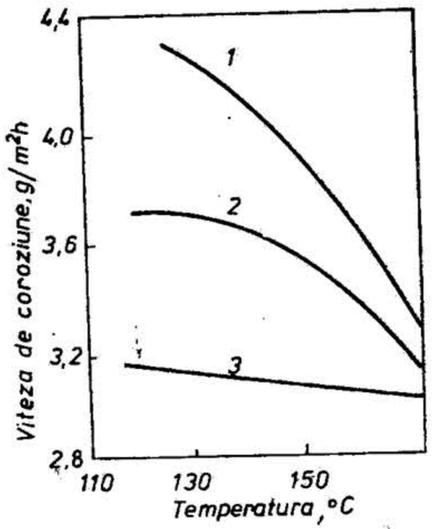


Fig. 3.12. Influența temperaturii de uscare și a numărului de straturi de lac bachelitic asupra coroziunii oțelului:
1—4 straturi; 2—6 straturi; 3—10 straturi.

pului solid, se orientează în anumite direcții și se leagă, încă în fază fluidă prin forțe de adeziune intermoleculare, de suprafața metalului. Pelicula este sediul unor fenomene osmotice în care structura sa poroasă joacă un rol important, realizîndu-se deshidratarea. În cazul în care acest lucru este împiedicat, apa se acumulează sub formă de băşici sub stratul de acoperire, acestea fiind locuri potențiale de atac distructiv.

În figura 3.12 se prezintă influența numărului de straturi de lac bachelitic asupra corodării oțelului.

În cazul straturilor combinate de metal cu lac sau vopsea, se combină rezistența mecanică și termică a metalului, cu elasticitatea și calitățile anticorosive ale materialului peliculogen.

Grosimea totală a acoperirii cu lac sau vopsea poate varia între 0,025 și 0,3 mm. Aplicarea straturilor de lac sau vopsea se realizează cu pensula, prin imersiune, pulverizare, electroforeză sau cu ajutorul valțului.

Vopsirea cu pensula se aplică suprafețelor de orice formă și prezintă avantajul simplității și universalității. Procedeul este însă puțin productiv.

Acoperirea prin imersiune este un procedeu simplu, productiv, dar care se poate aplica suprafețelor metalice relativ mici; constă în cufundarea obiectului de acoperit în vopseaua aflată într-o cuvă metalică.

Acoperirea prin pulverizare cu pistolul constă în pulverizarea dispersiei apoase sau neapoase de material peliculogen în particule foarte fine la suprafața metalului. Metoda este productivă și poate fi aplicată și dispersiilor în solvenți foarte volatili, care uscîndu-se foarte repede, creează neajunsuri în cazul folosirii altor metode de acoperire. Metoda se aplică și pentru acoperirea metalelor cu dispersii apoase de polimer ca de exemplu, dispersii de polietilenă, siliconi sau teflon.

Vopsirea cu ajutorul valțului se aplică pentru tablă sau benzi metalice din care apoi se formează piesa cu profilul dorit.

În figura 3.13 este prezentată schema vopsirii cu ajutorul valțului. Banda metalică *1*, care se deplasează cu ajutorul rolelor *2* vine în contact cu suprafața valțului *3*, care transmite vopseaua continuu prin intermediul valțurilor *4* și *5* din rezervorul de vopsea *6*.

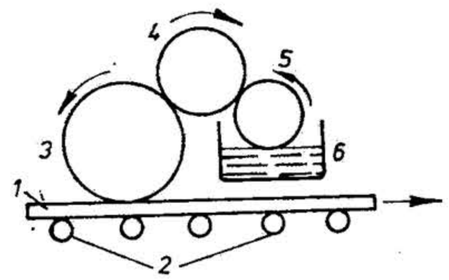


Fig. 3.13. Vopsirea cu valțul.

O metodă similară se aplică pentru depunerea plastisolilor de policlorură de vinil pe table de oțel, aluminiu și alamă. După acoperire în cantitate controlată, suportul cu plastisol trece într-un tunel de gelifiere. Temperatura și timpul de gelifiere trebuie astfel corelate ca să nu se producă descompunerea plastisolului.

Încălzirea tunelului de gelifiere se realizează cu aer sau cu radiații infraroșii.

După ieșirea din tunel, piesa este răcită treptat. Pentru finisare, ultimul strat de plastisol de policlorură de vinil se poate acoperi prin pulverizare cu emulsii sau soluții de polimeri acrilici, care conferă materialului luciu și rezistență superioară la uzură.

Acoperirea prin electroforeză este un proces relativ nou, care se bazează pe *migrarea particulelor de polimer în suspensie sub influența unei tensiuni joase, urmată de depunerea particulelor pe suprafața metalică, ce joacă rolul de anod.* Procedeul este economic și oferă o selectivitate perfectă, particulele depunîndu-se numai pe suprafețele conducătoare. Stratul depus este uniform chiar în cazul pieselor de formă complicată.

Acoperiri cu pulberi termoplaste prin sinterizare. Prelucrarea polimerilor prin sinterizare, în scopul obținerii acoperirilor protectoare, deși recent introdusă în aplicațiile industriale a cunoscut o rapidă dezvoltare. Se folosesc pulberi cu granulație foarte fină, formate din polimeri singuri sau din compoziții care conțin plastifianți, stabilizanți termici, pigmenți, umpluturi, pe care le depune sub formă de peliculă prin sinterizare.

Depunerea pulberilor prin sinterizare sub formă de peliculă pe suprafața metalică se realizează prin una din următoarele tehnici:
- sinterizarea prin pulverizare cu flacără;
- sinterizarea prin pulverizare electrostatică;
- sinterizarea în strat fluidizat (fluidizarea).

Sinterizarea prin pulverizare cu flacără se aplică suprafețelor metalice de dimensiuni mari și se realizează cu ajutorul unui pulverizator cu o construcție specială. Pulberea aflată în rezervorul pulverizatorului este transportată de un curent de aer în dispozitivul de pulverizare,

de unde este proiectată cu mare viteză prin cîmpul unei flăcări circulare de gaz. Pulberea încălzită astfel pînă la înmuiere se lipeşte de suprafaţa metalică, proaspăt curăţată şi preîncălzită prin radiaţie de aceeaşi flacără. Pentru obţinerea unor acoperiri mai groase se depun 2—3 straturi de polimer. Metoda se aplică policlorurii de vinil şi copolimerilor săi, polistirenului etc.

Pulverizarea electrostatică constă în crearea unui cîmp electrostatic puternic cu ajutorul unui generator electrostatic. Pulberea proiectată de un pistol se ionizează în cîmpul electric şi este dirijată şi atrasă de suprafaţa metalică prezentă în zona de influenţă şi încărcată cu electricitate de semn contrar. Depunerea decurge rapid. Piesa acoperită cu termoplast este introdusă în cuptor la o temperatură puţin superioară temperaturii de topire a polimerului. Particulele de polimer se topesc, ajung în starea de curgere vîscoasă şi lovindu-se de suprafaţa metalică aderă la aceasta şi între ele. Are loc sinterizarea pulberii.

Prin această metodă se depun răşinile epoxidice, poliamidele, polietilena şi polipropilena, policlorura de vinil, teflonul, polistirenul. Metoda are avantajul că nu utilizează agenţi de dizolvare, care sînt în general scumpi şi deseori inflamabili.

Sinterizarea în pat fluidizat constă în introducerea piesei metalice, bine curăţată şi preîncălzită, la temperaturi puţin superioare temperaturii de topire a polimerului în instalaţia de fluidizare, prezentată schematic în figura 3.14.

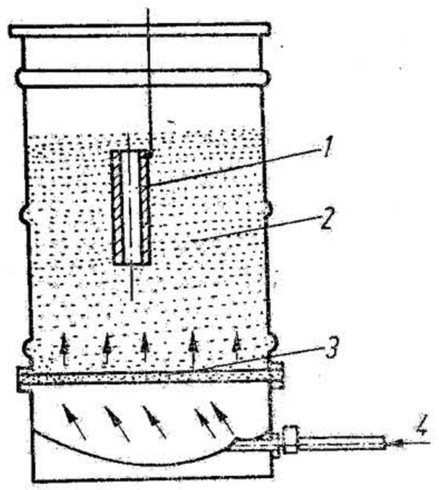


Fig. 3.14. **Schema instalaţiei pentru sinterizare în pat fluidizat:**
1—piesa metalică; *2*—strat de pulbere fluidizată; *3* placă poroasă; *4*— admisia aerului comprimat, preîncălzit.

Placa poroasă de la partea inferioară a instalaţiei este străbătută de un curent de aer sau de azot, care conţine pulberea în suspensie, creînd stratul fluidizat.

Particulele de pulbere, în contact cu piesa metalică fierbinte se topesc, se lipesc între ele şi de metal şi prin sinterizare se formează o depunere uniformă. În cazul în care polimerul formează o depunere mai puţin aderentă la metal, suprafaţa metalică se acoperă mai întîi cu o peliculă de grund pe bază de lac.

Metoda sinterizării în pat fluidizat s-a extins şi pentru acoperirea continuă a conductelor cu pulbere de

policlorură de vinil sau de polietilenă. În acest caz conducta este preîncălzită la trecerea printr-o bobină de inducţie, după care este trecută prin camera cu strat fluidizat.

Acoperirea prin căptuşire şi placare. *Căptuşirea şi placarea cu materiale plastice, elastomeri şi mase bituminoase* se realizează într-unul sau mai multe straturi de acelaşi tip sau din materiale diferite. Căptuşelile mixte se folosesc în cazul în care utilajul este puternic solicitat mecanic sau exploatat la temperaturi ridicate, compuşii macromoleculari caracterizîndu-se în general prin rezistenţa termică relativ scăzută.

Figura 3.15 prezintă schema protecţiei anticorosive în straturi combinate a aparatului de hidratare a acetilenei pentru obţinerea acetaldehidei. Foile de poliizobutilenă datorită elasticităţii fereşte stratul ceramic de trepidaţiile care apar în timpul funcţionării şi preiau tensiunile interne produse de variaţiile de temperatură. Poliizobutilena are rezistenţă chimică, bună, aderenţă bună la metal, dar prezintă stabilitate termică redusă şi fenomenul de curgere la rece, adică deformarea remanentă cu valoare mare, sub acţiunea prelungită a eforturilor de compresiune. Aceste deficienţe sînt eliminate prin folosirea stratului de diabaz, care fereşte izobutilena de acţiunea temperaturii ridicate şi de deteriorarea mecanică.

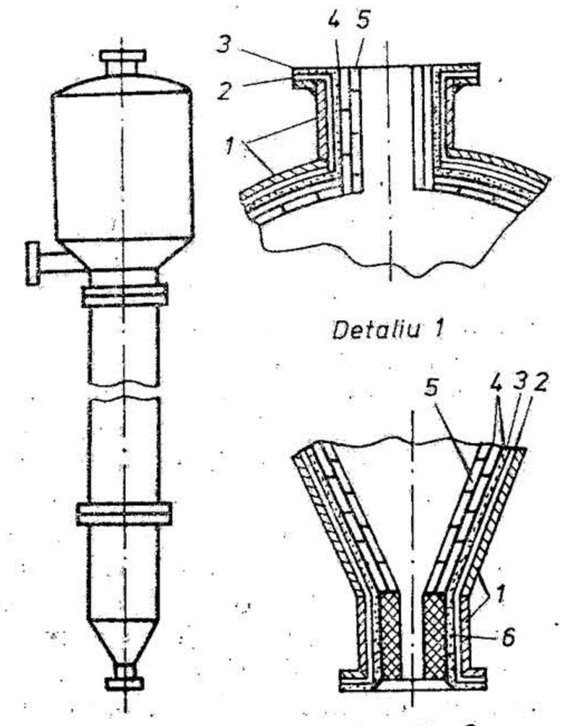


Fig. 3.15. **Schema protecţiei anticorosive a aparatului de hidratare a acetilenei:**
1 — oţel carbon; *2*—strat adeziv; *3*—folii de izobutilenă; *4*—chit antiacid; *5*—plăci antiacide; *6*—diabaz topit, porţelan.

În general, la alegerea straturilor intermediare şi exterioare în protecţia cu straturi combinate trebuie să se ţină seama de agresivitatea mediului chimic şi de regimul de exploatare (temperatură, presiune, solicitări mecanice), consultînd tabelele de rezistenţă chimică (anexele 3, 4, 5) sau efectuînd încercările experimentale de coroziune.

Căptuşirea cu materiale plastice se realizează cu folii, plăci sau blocuri, aplicate pe suprafaţa metalului prin încleierea cu adeziv cu întă-

rire la cald sau la rece. Se căptuşesc aparatele confecţionate din oţel, fontă sau din diferite metale neferoase.

Căptuşirea utilajului chimic se efectuează cu o gamă variată de materiale plastice : polieter clorurat, policlorură de vinil, copolimer acrilonitril-butadienă-stiren, poliizobutilena, polietilenă, polipropilenă, răşini siliconice, răşini fenolice, teflon.

Pentru realizarea unei căptuşiri eficace este necesară curăţirea prealabilă a suprafeţei metalice de rugină, cruste, impurităţi. Unghiurile ascuţite şi cusăturile de sudură trebuie bine pilite şi curăţate pentru a evita deteriorarea mecanică a peliculei.

Căptuşirea aparatelor cilindrice începe de la fundul aparatului, iar a aparatelor verticale începe cu pereţii.

Căptuşirea ţevilor metalice se face cu tuburi din polimer, prin încleierea suprafeţei interioare, urmată de introducerea tubului plastic protector, cu un diametru exterior cu 0,5—1 mm mai mic decît diametrul exterior al ţevii metalice. Diferenţa mare dintre coeficienţii de dilatare ai polimerului şi metalului asigură fixarea etanşă a tubului protector de polimer.

Căptuşirea aparatelor cu polimer ridică probleme de aderenţă a materialului plastic pe metalul recipientului. De exemplu, căptuşirea cu teflon, necesită folosirea unui adeziv special pe bază de compuşi fluoroclorurati, care asigură aderenţa polimerului, material antiaderent la metal.

Căptuşirea cu polimer pune şi problema coeficientului de dilatare termică, ridicat la polimeri în comparaţie cu metalele şi aliajele.

În tabelul 3.7 se prezintă comparativ, coeficientul de dilatare liniară al polimerilor şi metalelor uzuale. Se constată că materialele de umplutură anorganică, în special pulberile metalice micşorează coeficientul de dilatare al polimerilor.

Plăcile mari de căptuşire pot fi îmbinate între ele prin sudură sau prin lipire. Sudarea se poate face cu gaze fierbinţi (aer, azot), sau cu elemente de încălzire. Lipirea materialului plastic se aplică în practică pe o scară foarte mare la îmbinarea pieselor presate, la care sudarea nu se poate utiliza.

Căptuşirea cu materiale plastice armate asigură o rezistenţă chimică remarcabilă în condiţii grele de coroziune chimică şi electrochimică, o aderenţă bună, o îmbunătăţire sensibilă a proprietăţilor mecanice, o creştere a rezistenţei termice şi o etanşeitate perfectă a căptuşelii. În majoritatea cazurilor căptuşirea se efectuează cu răşini poliesterice, epoxidice, fenolice, sau cu policlorură de vinil, armate de obicei cu pătură de fibre de sticlă.

Tehnologia recomandată este simplă. Pe suprafaţa metalică a recipientului, sablată, degresată şi grunduită se aplică un strat de răşină,

TABELUL 3.7

Coeficientul de dilatare liniară a polimerilor

Material	*Coeficient de dilatare liniară,* 10^{-6} °C^{-1}
Polieterclorurat	80
Polietilenă	100—350
Polipropilenă	58—100
Polimetacrilat de metil	50—90
Poliamide	80—90
Policlorură de vinil:	
— rigidă	50—185
— flexibilă	70—230
Teflon	100
Policarbonat	66
Răşină fenolică cu umplutură de:	
— făină de lemn	39
— fibre de sticlă	15—17
Răşină ureoformaldehidică	22—36
Răşină epoxidică :	45—65
— cu umplutură de silice	20—40
— cu umplutură de fibre de sticlă	11—35
— cu umplutură de aluminiu	5,5
Oţel carbon	12
Oţel inoxidabil (Fe 90 Cr 8 Mn 0,4 C 0,12)	11
Al	27
Zinc	26
Cupru	17,71

care conţine catalizatorul de întărire. Se aplică materialul de armare şi se efectuează apoi impregnarea cu răşină prin aplicare cu pensula, stropire sau rolare, temperatura de lucru este de 18—20°C. În unele cazuri se aplică un strat de finisare, amestecat cu pastă de culoare.

Cauciucarea suprafeţelor mecanice este o metodă răspîndită de protecţie anticorosivă a utilajului chimic, care *constă în acoperirea metalului cu folii de cauciuc nevulcanizat, de cauciuc vulcanizat sau de ebonită.*

Ebonita se utilizează la căptuşirea directă a aparatelor chimice, care funcţionează la temperatura constantă în medii agresive şi care nu prezintă deformaţii remanente, ca urmare a regimului tehnologic impus de tehnologia aplicării stratului protector sau de condiţiile de exploatare.

Cauciucul, datorită elasticităţii se foloseşte la căptuşirea aparatelor chimice metalice supuse trepidaţiilor, şocului mecanic şi termic,

în condiţii agresive. Condiţii similare ar determina, în cazul aplicării ebonitei, deteriorarea prin fisurare.

Cauciucarea utilajelor destinate fabricaţiei, depozitării şi transportării produselor chimice, se efectuează în special prin aşa-numita tehnică a acoperirii cu foi de cauciuc, care cuprinde schematic următoarele operaţii :

— pregătirea metalului pentru acoperire ;

— aplicarea stratului de adeziune şi a straturilor următoare de legătură ;

— aplicarea unei foi calandrate de 3—4 mm grosime, foaie ce conţine toate ingredientele, care permit o legătură perfectă cu suportul şi o corectă vulcanizare ulterioară ;

— eliminarea aerului, sudarea şi vulcanizarea.

Suprafaţa metalică sablată, curată şi eventual corectată prin chituire se spală cu benzină uşoară şi se lasă cîteva minute să se usuce. Se aplică apoi adezivul egal pe întreaga suprafaţă, se lasă să se usuce pînă s-a îndepărtat practic tot solventul, durata fiind aleasă în funcţie de tipul adezivului şi de temperatura ambiantă. Se aplică două-trei straturi de adeziv, pînă cînd se constată că acoperirea este totală (nu se mai vede suprafaţa metalului), apoi se lasă să se usuce cel puţin opt ore, într-un loc lipsit de praf, umiditate şi soare pentru a nu se produce prevulcanizarea stratului adeziv.

Adezivii aplicaţi sînt specifici elastomerului utilizat şi suprafeţei suport. În general, se utilizează soluţia elastomerului ce se aplică în protecţie, iar ca solvenţi se folosesc : benzina de extracţie pentru cauciucul natural şi cel butadien-stirenic, metil-etil-cetona pentru cauciucul butadien-nitrilic şi amestecuri de benzină şi esteri pentru cauciucul cloroprenic.

Concomitent cu pregătirea suprafeţei se pregăteşte şi foaia de elastomer prin spălare cu benzină şi aplicare de strat adeziv. Se controlează dacă stratul este omogen, uniform ca grosime şi fără bule de aer.

După uscarea adezivului se aplică foliile de elastomer, care conţin agentul de vulcanizare. După fixare se presează foaia cu rolă metalică, pentru a elimina ocluziunile de gaz.

După căptuşirea cu plastic se execută controlul interfazic cu defectoscopul prin inducţie, observîndu-se discontinuităţile de acoperire.

După lipire, *stratul de cauciuc se vulcanizează la cald sau la rece*, de la caz la caz.

Vulcanizarea la cald se efectuează cu abur în autoclavă, cu abur injectat direct în utilaj şi cu apă caldă la 95—100°C.

Metoda de vulcanizare se stabileşte în funcţie de tipul de elastomer folosit la protecţie şi în funcţie de solicitările mecanice, termice

şi chimice la care este supusă căptuşeala în timpul exploatării utilajului.

Operaţia de vulcanizare la cald constă în încălzirea acoperirii de elastomer după o diagramă de lucru, care stabileşte durata şi intervalul de temperatură.

Vulcanizarea în autoclavă se aplică utilajelor care corespund gabaritului maxim al autoclavei. După plasarea pieselor în interiorul autoclavei se introduce abur, ridicînd treptat presiunea şi evacuînd în acelaşi timp aerul şi apa condensată. În momentul în care s-a atins temperatura de vulcanizare, aerul este complet evacuat. Prin introducerea aburului viu se menţine presiunea la 4 kgf/cm² toată durata stabilită anterior. Răcirea se realizează introducînd aer comprimat în autoclavă, deci o răcire sub presiune, însoţită de stropire cu apă. În continuare, operaţia de răcire (sub 70°C) se execută fără presiune, cu autoclava deschisă.

În cazul utilajelor cu gabarit mare se realizează vulcanizarea directă în însăşi interiorul recipientului de protejat, cu condiţia ca să poată să fie asigurată presiunea de regim.

Vulcanizarea deschisă cu abur supraîncălzit sau cu apă fierbinte (100°C) se aplică protecţiei cu elastomeri a utilajelor de dimensiuni mari, care sînt supuse la solicitări chimice mai reduse (rezervoare de apă demineralizată, rezervoare pentru soluţii de saramură, vase de neutralizare etc.), la solicitări termice pînă la 60°C şi fără vacuum.

Problema cea mai dificilă în aplicarea cauciucului pe metal o constituie realizarea unei aderenţe cît mai bune şi fără goluri între strat şi suprafaţa metalului. Aderenţa depinde de natura cauciucului şi de intensitatea procesului de vulcanizare.

Se consideră că procesul de fixare a cauciucului pe metal este de natură fizico-chimică ; pe de o parte se formează sulfuri metalice prin reacţia sulfului conţinut în cauciuc cu metalul, iar pe de altă parte, acest proces măreşte suprafaţa efectivă de aderenţă prin crearea de microeroziuni, datorate atacului chimic.

Metalele indicate pentru cauciucare sînt : oţelul, fonta, staniul, zincul cromul. Cuprul are o acţiune distructivă asupra cauciucului, de aceea pentru a fi cauciucat trebuie mai întîi cositorit. Fonta şi oţelul turnat nu pot fi protejate corespunzător din cauza existenţei pe suprafaţa lor a porozităţilor, care duc la apariţia de umflături sau exfolieri pe suprafeţe mari, datorită degajării în timpul vulcanizării a gazelor ocluse la turnare (mai ales oxigen).

Suprafeţele de protejat trebuie să îndeplinească şi anumite condiţii constructive. Se vor evita muchiile la îmbinarea suprafeţelor. Îmbinările se vor racorda curb, cu raze mai mari de 5 mm. Sudurile se polizează la partea pe care se execută protecţia.

Părţile de aparate supuse protecţiei trebuie să fie accesibile, în caz contrar se va aplica protecţia pe subansambluri.

Piesele metalice care se rotesc (agitatoare, rotoare de pompe etc.) se vor echilibra înainte şi după cauciucare.

Îmbinările prin sudură sînt cele mai indicate pentru protecţia cu cauciuc. Îmbinările prin nituire întîmpină dificultăţi de acoperire ; la vulcanizare se formează ocluziuni de aer în dreptul niturilor iar în timpul exploatării, capetele de nituri fiind un obstacol în calea lichidului, se erodează mult mai uşor, dezgolind suprafaţa metalică.

Căptuşirea se poate realiza în *straturi simple, de acelaşi tip* şi *în straturi combinate de cauciuc şi ebonită*. Protecţia cu strat dublu constă în aplicarea ebonitei pe metal, peste care se aplică foliile de cauciuc. Protecţia cu strat triplu constă în aplicarea foliilor de cauciuc, ebonită, cauciuc pe suprafaţa metalică a recipienţilor de dimensiuni mari, exploatate în condiţii grele de agresivitate chimică şi supuse deformaţiilor repetate. Grosimea totală a căptuşelii este de 6,5 mm.

Căptuşirea cu strat dublu şi în special triplu combină calităţile ebonitei şi cauciucului, asigurînd protecţia chimică, rezistenţa la şocul termic, rezistenţa la lovire şi la acţiunea vibraţiilor.

În figura 3.16 se prezintă acoperirea în două şi în trei straturi a unei suprafeţe metalice.

Cauciucarea cu vulcanizate moi şi dure se recomandă pentru aparatele care funcţionează la temperaturi pînă la 100°C pentru o durată lungă şi pînă la 150°C pentru durată scurtă de menţinerea a temperaturii. Pentru temperaturi peste 150°C se recomandă două procedee :

— se foloseşte cauciucul siliconic sau cauciucul fluorurat, care rezistă pînă la 300, respectiv 350°C, fără modificări sensibile ale proprietăţilor. Cauciucul fluorurat are o rezistenţă remarcabilă la majoritatea mediilor chimice, inclusiv agenţii oxidanţi, solvenţii, gazele agresive ;

— peste stratul de cauciuc se aplică plăci ceramice antiacide sau plăci de rocă topită cu rezistenţă termică ridicată. Această metodă este larg răspîndită datorită eficacităţii şi costului mult mai scăzut al căptuşelii, decît în cazul aplicării cauciucurilor speciale.

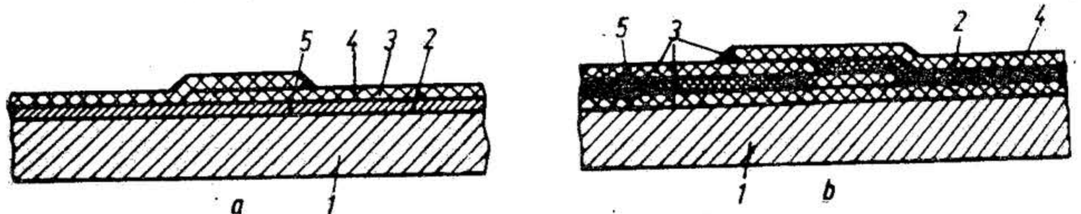


Fig. 3.16. **Acoperirea cu strat dublu şi triplu de cauciuc-ebonită :**
a—cu două straturi ; *b*—cu trei straturi ; *1*—metal ; 2—ebonită ; 3— cauciuc moale ; 4, 5—adeziv.

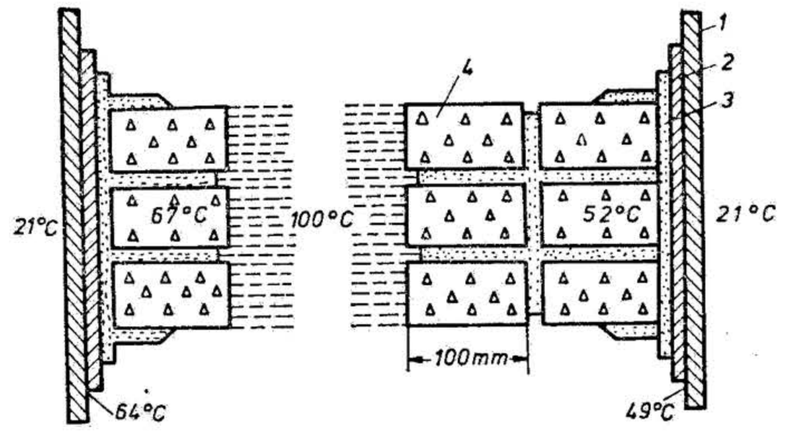


Fig. 3.17. **Distribuţia temperaturii în straturile combinate :**
1—instalaţia metalică ; 2—ebonita (grosime de 7,5 mm) ; *3*—chit antiacid silicatic ; *4*— cărămizi antiacide.

În figura 3.17 se prezintă distribuţia temperaturii la acoperirea combinată de ebonită-cărămizi antiacide aplicate pe oţel carbon, pentru protejarea unui reactor de saponificare.

În cazul folosirii a două straturi de cărămizi, temperatura în stratul de ebonită scade la 49°C, faţă de 64°C, în cazul aplicării unui singur strat de cărămizi.

Căptuşirea cu compoziţii de bitum cunoscute sub numele de masticuri de bitum se aplică pentru protejarea recipienţilor metalici. Pentru a mări rezistenţa la temperatură a compoziţiilor bituminoase ele sînt de obicei modificate cu răşini sintetice, ca de exemplu cu răşini fenolice.

Posibilitatea aplicării compoziţiilor de bitum pentru căptuşirea utilajelor metalice este limitată de capacitatea lor de curgere, de rezistenţa mică la solvenţii organici şi la agenţii oxidanţi.

Tehnologia căptuşirii este simplă. Masticul de bitum topit se aplică prin turnare pe suprafaţa metalică curăţată şi grunduită în prealabil.

3.4. Tratarea mediului corosiv

Tratarea mediului în vederea micşorării agresivităţii sale este frecvent utilizată în practică, datorită eficacităţii sale. *Modificarea* p*H*-ului *soluţiilor, îndepărtarea agentului corosiv, adăugarea de substanţe capabile să frîneze reacţiile electrochimice* sînt procedee, care

11—c. 170

aplicate la sistemele de răcire, la evaporatoare, la cazanele de înaltă şi joasă presiune, la instalaţiile de decapare măresc considerabil durata lor de funcţionare.

3.4.1. Îndepărtarea agentului agresiv

Oxigenul este depolarizantul majorităţii proceselor de coroziune electrochimică şi principalul agent de atac în gaze, la temperatură mare. Îndepărtarea lui se poate realiza în mai multe moduri.

Degazarea termică se aplică în special la apele de alimentare a cazanelor cu abur, a reţelelor de termoficare etc. Procedeul se bazează pe variaţia solubilităţii gazelor în lichide, în funcţie de temperatură şi presiunea lor parţială deasupra lichidului. Operaţia se execută în degazoare termice, în care apa supraîncălzită la 120°C este fin pulverizată pentru a se asigura un contact cît mai bun cu faza gazoasă. Conţinutul rezidual în oxigen al apei după prelucrare este de aproximativ 0,05 mg/l.

O dezoxigenare mai avansată se poate face pe cale *chimică*, cu ajutorul substanţelor capabile să lege oxigenul : sulfit alcalin, sulfat feros, bioxid de sulf, hidrazină, schimbători de ioni, şpan de oţel.

$$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2\,H_2O$$
$$Na_2SO_3 + 1/2\;\; O_2 \rightarrow Na_2SO_4 \qquad (3.7)$$

Un procedeu eficace de îndepărtare a oxigenului este cel *electrochimic*, care constă în trecerea apei printr-un sistem de celule de electroliză, cu anozi bipolari de oţel, unde are loc reducerea catodică a oxigenului şi oxidarea anodică a fierului (anodul) :

$$\textit{Catod}: \; O_2 + 2\;H_2O + 4\,e \rightarrow 4\;OH^-$$
$$\textit{Anod}: \qquad 2\;Fe + 4\;OH^- \rightarrow 2\;Fe(OH)_2 + 4\;e \qquad (3.8)$$
$$2\;Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2\;Fe(OH)_3$$

Deci prin procesele de electrod are loc consumarea oxigenului din apă.

Dezaerarea apei de alimentare a cazanelor se efectuează în două etape : la început apa este trecută în dezaeratoare termice, apoi dezoxigenată pe cale chimică sau electrochimică.

Micşorarea agresivităţii mediului gazos se realizează prin îndepărtarea gazelor agresive, prin eliminarea lor din soluţie sau dintr-un utilaj închis cu ajutorul altui gaz sau amestec de gaze cu caracter inert. Un astfel de procedeu este menţinerea unei atmosfere protectoare.

Cuptoarele pentru prelucrarea la cald a metalelor sînt prevăzute cu dispozitive de admisie şi de control automat al unui amestec protector de gaze (gaze nobile, azot, cu mici cantităţi de oxid de carbon, bioxid de carbon şi metan).

3.4.2. Reglarea *p*H-ului soluţiei

Reglarea *p*H-ului soluţiei la o valoare convenabilă, în concordanţă cu natura metalului de protejat realizează micşorarea vitezei de coroziune în două moduri :

— frînarea reacţiei catodice de descărcare a ionilor de hidrogen, prin deplasarea potenţialului de producere a ei spre valori mai negative ;

— crearea condiţiilor favorabile pentru formarea de pelicule protectoare.

În general se recomandă menţinerea *p*H-ului în intervalul 7,0—7,5, valoare care asigură tuturor metalelor maximum de rezistenţă.

Metale ca zincul, plumbul, aluminiul prezintă viteze mari de coroziune în mediu acid sau bazic. În soluţii neutre atacul este redus.

În sistemele deschise, la reglarea pH-ului trebuie să se aibă în vedere acţiunea CO_2 din aer, care dizolvat în soluţie o acidulează. Efectul său creşte odată cu mărirea temperaturii.

De multe ori este necesar ca soluţia să fie alcalină ; în acest caz se adaugă reactivi ca NaOH, Na_3PO_4 sau NH_4OH.

În cazul fierului, nichelului, cadmiului, magneziului, pelicula protectoare de oxizi devine mai stabilă în mediu alcalin, deoarece în acest domeniu solubilitatea oxizilor formaţi este extrem de mică.

Mărirea alcalinităţii soluţiei peste valoarea 9,5, fără îndepărtarea concomitentă a oxigenului, produce însă coroziunea localizată, mai ales în prezenţa ionilor Cl^-.

3.4.3. Utilizarea inhibitorilor de coroziune

Unul din mijloacele eficiente de reducere a efectelor coroziunii instalațiilor și utilajelor metalice, la un cost acceptabil îl constituie *utilizarea inhibitorilor de coroziune*. Inhibitorii de coroziune sînt substanțe chimice capabile să frîneze procesele de coroziune prin polarizarea reacțiilor anodice sau catodice. Se utilizează în cantități mici și nu modifică nici natura și nici concentrația mediului.

Inhibitorii anodici *frînează procesul de ionizare a metalului, formînd pelicule protectoare pe zonele anodice.* Sînt în general substanțe anorganice. Astfel, substanțe ca fosfații, bicarbonații, silicații deplasează *p*H-ul soluției spre valori mai mari, la care ei formează împreună cu ionii metalici trecuți în soluție, produși de coroziune insolubili, care se depun pe metal sub formă de pelicule protectoare, aderente.

Alte substanțe anorganice cu caracter oxidant (bicromații, cromații, azotiții) formează pe suprafața metalului pelicule protectoare de oxizi. Utilizarea lor este însă limitată la medii neutre și alcaline în absența ionilor Cl^-. În soluții puternic acide ei devin stimulatori puternici ai coroziunii. De asemenea, dozarea lor trebuie bine făcută pentru că aflați într-o cantitate insuficientă localizează coroziunea în anumite centre.

O limitare a utilizării inhibitorilor anodici este determinată de faptul că sînt puțin eficienți în cazul metalelor care nu formează pelicule pasive.

Inhibitorii catodici *sînt substanțe organice și anorganice, capabile să reducă viteza procesului catodic.* După mecanismul de acțiune se clasifică în două categorii:

— *substanțe care măresc supratensiunea de descărcare a hidrogenului*, cum sînt compușii arsenului, stibiului, mercurului, prin reducerea pe zonele catodice pînă la metale. Pe aceste metale hidrogenul se descarcă cu o supratensiune apreciabilă, deci coroziunea în mediu acid este frînată;

— *substanțe care prin dizolvare alcalinizează soluția și determină astfel apariția unor straturi protectoare.* Acestea sînt fosfații alcalini, sărurile zincului, calciului, magneziului; ele se utilizează, în special la protecția oțelului în contact cu apa dură. Astfel, fosfații alcalini sînt utilizați cu succes pentru combaterea coroziunii în centralele termice. Fosfații alcalini împreună cu ionii de fier dizolvați și cu bicarbonatul de calciu, prezent în apa dură formează fosfați de calciu și fier, care se depun pe suprafața utilajului sub formă de pelicule stabile, cu coeficient bun de transfer termic.

Inhibitorii catodici au avantajul de a nu fi periculoși în orice cantitate și de a nu favoriza atacul localizat. În schimb, eficacitatea lor este mai scăzută decît a celor anodici.

Inhibitorii de adsorbție *sînt substanțe organice polare, compuse dintr-o grupă polară* (funcție *ancoră*), *care se fixează pe metal și dintr-un rest hidrocarbonat, care fiind îndreptat spre mediul corosiv — izolează suprafața metalului și împiedică coroziunea.* Ei frînează deci atît reacția anodică cît și pe cea catodică.

Grupele polare prezente în acest tip de inhibitori sînt:

$$-NH_2;\ -C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix};\ -C\begin{matrix}O\\H\end{matrix};\ -OH;\ -SO_3H;\ -COOR;$$

$$-NH_2 = NH = SO_2.$$

Mecanismul de formare a filmului protector pe suprafața metalului este redat în figura 3.18.

Inhibitorii organici trebuie să posede stabilitate chimică și solubilitate în mediul corosiv. Eficacitatea izolării metalului este mai mare atunci cînd se utilizează substanțe cu restul hidrocarbonat de dimensiuni mari, care permite formarea unui strat protector, dens, cu rezistență ohmică mare.

Uneori inhibitorii organici de adsorbție au rol de deshidratare a mediului agresiv, prin formarea unor legături de hidrogen între moleculele de apă din electrolit și moleculele de inhibitor. Condiția de formare a legăturilor este prezența unu atom electronegativ de N, O, Cl în moleculele inhibitorului (fig. 3.19).

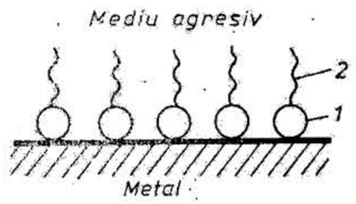


Fig. 3.18. **Filmul protector de adsorbție al inhibitorului organic:**
1—grupa polară; *2*—rest hidrocarbonat.

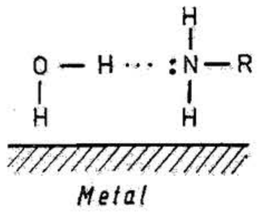
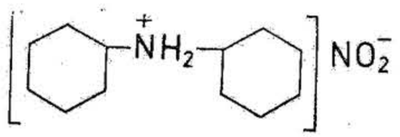
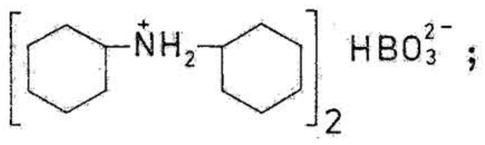


Fig. 3.19. **Formarea legăturilor de hidrogen între molecula de apă și molecula de inhibitor.**

Inhibitorii în fază de vapori (volatili) sînt *săruri volatile* ale bazelor organice (amine, heterociclii cu azot) cu acizii organici sau anorganici :



Diciclohexilaminoazotit



Diciclohexilaminoborat

Acești inhibitori volatili întîi sublimează, apoi fiind substanțe polare, în general se absorb pe suprafața metalului sub formă de peliculă moleculară determinînd pasivarea ei. Pasivarea poate să se producă și din cauza dizolvării lor în filmul subțire de apă, existent pe suprafața metalică.

Prin alegerea judicioasă a cationului organic se poate regla presiunea de vapori a inhibitorului, astfel încît la temperatura ambiantă să se asigure concentrația necesară de inhibitor, în vecinătatea metalului.

Utilizarea acestui tip de inhibitor permite asigurarea unei protecții a pieselor metalice, în condiții de coroziune intensă pentru un interval mare de timp, deoarece ei au posibilitatea să pătrundă în părțile greu accesibile. În acest mod se asigură protecția instalațiilor de răcire, a rezervoarelor cu gaze umede, a conductelor care vin în contact cu gazele umede agresive sau cu atmosferă umedă.

Inhibitorii volatili se folosesc sub formă de pulberi, răspîndite uniform cu pistolul, sub formă de prafuri, de soluții aplicate prin stropire, prin imersiune sub sau formă de impregnanți ai materialului cu care se efectuează ambalarea.

Între numeroasele clase de substanțe cu efect inhibitor se menționează :

— aminele grase primare ($R-NH_2$) și secundare (R_2NH) ce conțin pînă la 20 de atomi de carbon în moleculă ;

— sărurile cuaternare de amoniu $R_4N]^+Cl^-$ sau $R_4N]^+ HSO_4^-$;

— aminoacizii naturali sau sintetici : $H_2N-(CH_2)_n-COOH$;

— alcool propargilic $CH \equiv C - CH_2-OH$;

— aldehidele, îndeosebi formaldehida ; $R-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$, $HC\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$;

— mercaptanii $R-SH$;

— acizii sulfonici superiori $R-SO_3H$;

— derivații tioureei $(R-NH)_2CS$.

Între inhibitorul de coroziune și componenții sistematici sau accidentali ai mediului corosiv, precum și între diverșii inhibitori de coroziune pot exista relații de indiferență, de sinergism, sau de antagonism.

Dacă doi inhibitori, cu o anumită valoare de inhibare, ajung în mediul agresiv și conferă acestuia o inhibiție superioară celei date de fiecare inhibitor în parte se poate vorbi de efectul sinergetic al inhibitorilor.

Efectul sinergetic al inhibitorilor are un rol foarte important, ducînd la o protecție ridicată împotriva coroziunii cu mijloace simple. Efectul total produs de un amestec de doi sau mai mulți inhibitori nu este egal cu suma efectului fiecărui component, luat în parte ; de obicei se observă o creștere neproporțională a efectelor individuale.

S-a emis ipoteza că atunci cînd unul din inhibitori acționează asupra proceselor catodice iar celălalt asupra proceselor anodice, un amestec din cei doi inhibitori va fi sinergetic. Aceasta a fost confirmată de rezultatele experimentale, prin utilizarea în mediu de acid clorhidric a acidului difenilditiofosforic sau a difeniltioureei (compușii cationici) în amestec cu clorurile, bromurile iodurile compușii fosfatici (compuși anionici) etc.

În figura 3.20 este prezentat efectul sinergetic al amestecului de feniltiouree și iodură de potasiu în mediu de acid sulfuric.

Eficacitatea acțiunii protectoare a inhibitorilor (P, %) poate fi apreciată utilizînd relația :

$$P = \frac{\Delta m_0 - \Delta m}{\Delta m_0} \cdot 100, \quad (3.9)$$

unde Δm_0 — este pierderea în greutate a metalului prin corodare în absența inhibitorului și Δm — are aceeași semnificație, dar în prezența inhibitorului.

Domeniul de aplicabilitate al inhibitorilor s-a lărgit simțitor, fiind introduși în medii gazoase în medii lichide, în medii lichide vîs-

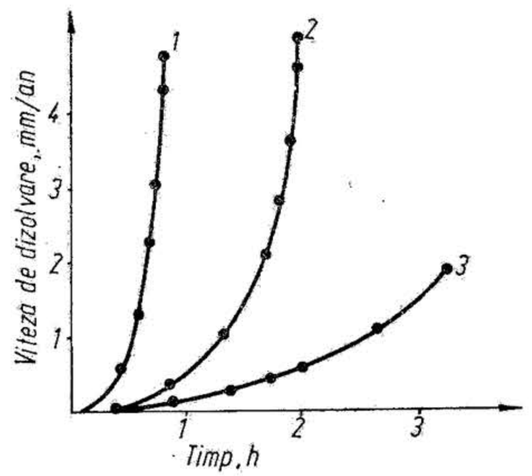


Fig. 3.20. **Efectul sinergetic al amestecului de feniltiouree și iodură de potasiu în mediu de acid sulfuric :**
1—50 procente molare feniltiouree ;
2—50 procente molare iodură de potasiu :
3—33 procente molare feniltiouree + 17 procente molare iodură de potasiu.

coase (inhibitorii din unsorile consistente și din peliculele temporare de protecție) și în medii solide (inhibitorii din peliculele de lacuri și vopsele). Se folosesc atît pentru protecția metalelor feroase cît și pentru protecția metalelor și aliajelor neferoase.

În tabelul 3.8 sînt recomandați cîțiva inhibitori pentru protecția materialelor metalice uzuale.

Soluțiile de acizi sînt mediile cele mai agresive, de aceea și inhibitorii utilizați în acest caz trebuie să fie deosebit de eficace. Practic inhibitorii coroziunii acide se folosesc în diferite operații : la decaparea pieselor metalice șlefuite, la transportul și depozitarea acidului clorhidric în vase de oțel, la reducerea coroziunii conductelor, pompelor și a altor utilaje prin care sînt transportați acizii, la spălarea cu acid a cazanelor de abur pentru îndepărtarea pietrei.

Marea majoritate a inhibitorilor coroziunii acide sînt substanțe organice : aminele, bazele din seria chinolinei, aldehidele (în special pentru acid clorhidric), mercaptanii, amidele tioacizilor sulfurile, urotropina ; se mai folosesc unele substanțe anorganice ca acidul arsenios și sărurile sale pentru acidul clorhidric și sulfuric, sau permanganatul de potasiu pentru acidul azotic.

În cazul *decapării* este important să se îndepărteze depunerile de oxizi de pe suprafața metalului, fără a ataca însă apreciabil suportul metalic. Utilizarea inhibitorilor permite accelerarea decapării prin mărirea concentrației acidului și ridicarea temperaturii de lucru precum și micșorarea consumului de acid, prin exploatarea prelungită a băilor.

Protecția metalelor în soluții alcaline prin inhibitori de coroziune se face cu un număr mai redus de substanțe. Astfel, fierul în soluții alcaline este protejat de silicagel, fosfat de sodiu și tanin. Ei acționează prin mărirea supratensiunii hidrogenului. În alcalii concentrate, la temperatura de fierbere se utilizează cu rezultate bune azotatul de sodiu și cloratul de potasiu.

În acest mediu ca inhibitor pentru coroziunea aluminiului se folosește extractul de turbă, iar pentru zinc sulfura de sodiu.

Pentru mediile neutre se folosesc atît inhibitori organici cît și anorganici.

Ca inhibitori anorganici de coroziune în apă și în soluțiile apoase de săruri se utilizează azotiții, cromații, bicromații, fosfații și silicații. Hexametafosfatul este recomandat pentru protecția pieselor ale căror detalii sînt confecționate din metale diferite (de exemplu oțel-cupru).

TABELUL 3.8

Condiții de utilizare a unor inhibitori

Inhibitor	*Concentrația inhibitorului, %*	*Mediul corosiv*	*Sistemul metalic*
Bicromat de potasiu	0,05—0,2	Apă de canal 20°—90°C	Fier, alamă
Permanganat de potasiu	0,1	0,3 *N* soluție NaOH	Aluminiu
Fosfați sticloși Fosfat acid disodic	0,5	Sisteme apoase de acid citric	Oțel
Monofosfați de potasiu Azotat de sodiu	0,05 5	Apă de mare	Oțel
Carbonat de sodiu	0,05	Gaz condensat	Oțel
Bicromat de sodiu + Azotat de sodiu	0,1 + 0,05	Apă	Schimbătoare de căldură
Hexametafosfat de sodiu	0,002	Apă cu $pH = 6$	Plumb
Hexametafosfat de sodiu	0,001	Amoniu	Condensatoare din oțel moale
Azotit de sodiu	0,005	Apă	Oțel moale
Ortofosfat de sodiu	1	Apă cu $pH = 7,25$	Fier
Silicat de sodiu	0,001	Apă de mare	Zinc, aliaj Zn-Al
Benzanilide	0,2	Lubrifianți	Cu-Ni ; Cu-Pb
Dioctilesterul acidului sulfosuccinic	0,05	Petrol rafinat	Conducte
Erytrol	0,01	Soluții de K_2SO_4	Oțel moale
Etilanilină	0,5	Soluții de HCl	Metale feroase
Mercaptobezotiazol	1	Soluții de HCl	Oțel și fier
Morfolină	0,2	Apă	Sisteme schimbătoare căldură
Acid oleic	0,01	Alcooli polihidroxilici	Fier
Fenilacridină	0,5	Soluții de H_2SO_4	Fier
Piridină + fenilhidrazină	0,5+0,5	Soluții de HCl	Metale feroase
Azidă de tetrametil-amoniu	0,5	Soluții apoase de solvenți organici	Oțel și fier

Dintre inhibitorii organici se menţionează sărurile acidului benzoic, care au mare eficacitate, apoi sărurile acizilor ftalic, salicilic.

Intervenţia inhibitorilor organici de coroziune în compoziţia *lacurilor şi vopselelor*, în doze de ordinul a 0,05% pînă la 10% din extractul uscat total al acestor preparate, permite să se îmbunătăţească caracteristicile fizice şi chimice, producînd :

— creşterea flexibilităţii şi aderenţei peliculelor ;

— mărirea stabilităţii chimice a vopselelor emulsionate şi a vopselelor cu conţinut mare de componenţi solizi ;

— creşterea capacităţii de hidrofugare ;

— creşterea proprietăţilor bactericide, fungicide şi pesticide ;

— acţiunea de agent plastifiant.

În acest scop se introduc pigmenţi anticorosivi, cum sînt cei formaţi din amestecuri complexe de cromat de plumb monobazic ($PbO \cdot PbCrO_4$) şi silicat de plumb tribazic ($3\,PbO \cdot PbSiO_3$). În afară de pigmenţi s-au experimentat lianţi micşti, pe bază de poliamide şi de răşini epoxidice, care intră în compoziţia vopselelor, constituind faza continuă, depolarizînd astfel toată suprafaţa anodică ce trebuie protejată.

Anumite tenside cationice, derivînd din inhibitorii de coroziune sînt un auxiliar preţios în fabricarea peliculogenelor în calitate de stabilizatori de suspensie, oleofilizanţi pentru pigmenţi etc.

Utilizarea inhibitorilor de coroziune este o problemă complexă, care trebuie precedată de studii experimentale temeinice.

3.5. Protecţii electrochimice

Metodele electrochimice de protecţie constau în reducerea vitezei de coroziune a unui metal aflat într-un mediu corosiv prin deplasarea potenţialului staţionar, sub acţiunea curentului electric exterior spre valori mai electronegative sau mai electropozitive. Baza teoretică a protecţiei electrochimice poate fi ilustrată cu ajutorul diagramelor potenţial-*p*H. Din analiza diagramei date în figura 2.9 se constată că sînt două domenii în care un metal poate fi protejat electrochimic : domeniul de imunitate, unde reacţia de coroziune este termodinamic imposibilă şi domeniul de pasivitate, unde coroziunea nu are loc din cauza apariţiei unui strat protector, anularea coroziunii depinde de forma, de structura, de repartiţia filmului protector sau chiar de posibilitatea apariţiei unui astfel de film protector.

Atingerea stării de imunitate se realizează electrochimic prin coborîrea potenţialului de electrod sub valoarea potenţialului de echilibru

al metalului (protecţie catodică), iar obţinerea stării de *pasivitate se poate atinge prin deplasarea potenţialului spre valori mai electropozitive pînă la valoarea potenţialului de formare a filmului protector* (protecţie anodică).

Protecţia catodică poate fi realizată pe două căi :

— protecţia catodică cu sursă exterioară de curent ;

— protecţie catodică cu anozi protectori.

3.5.1. Protecţia catodică cu sursă exterioară de curent

Se realizează protecţia catodică cu sursă exterioară de curent prin ataşarea construcţiei metalice ce trebuie protejată la borna negativă a unei surse de curent continuu iar la borna pozitivă a unui anod, auxiliar, amplasat în mediul corosiv. Curentul de la sursă trece la anod, prin electrolit pînă la metalul de protejat, care devine catod (fig. 3.21). În felul acesta curentul determină polarizarea catodică a conductei. Pentru a realiza protecţia catodică este necesar ca potenţialul metalului de protejat să fie coborît la o valoare negativă cel puţin egală cu potenţialul celui mai activ punct anodic.

Anozii sînt confecţionaţi din deşeuri de oţel, grafit sau aliaj ferosiliciu.

Dacă protecţia catodică este folosită la protejarea unui aparat sau unei instalaţii din industria chimică, atunci anodul auxiliar se introduce în mediul corosiv.

Pentru ca această metodă să fie eficace, se impun următoarele condiţii :

— suprafaţa anodului să fie suficient de mare pentru a opune o rezistenţă mică la trecerea curentului prin circuit ;

— construcţia metalică să fie complet înconjurată de un mediu bun conducător de electricitate (sol umed, atmosferă umedă, vapori, soluţie de electrolit, apă de mare) astfel ca să se obţină o distribuţie uniformă a curentului pe suprafaţa metalică. Deci stratul de electrolit să fie suficient de gros pentru a permite închiderea circuitului.

În cazul instalaţiilor cu forme mai complicate se utilizează mai

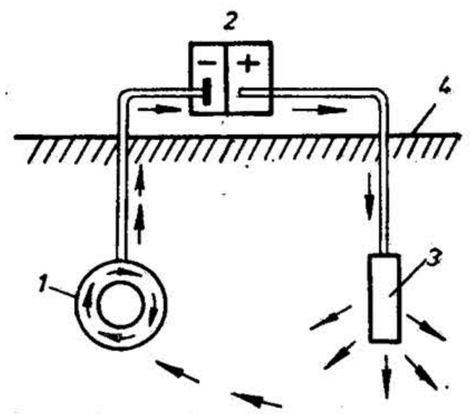


Fig. 3.21. **Schema de principiu a protecţiei catodice cu curent imprimat pentru o conductă subterană:** *1*—conductă ; 2—sursă exterioară de curent continuu ; *3*—anodul auxiliar ; *4*—solul umed.

mulţi anozi auxiliari, aşezaţi uniform în jurul obiectului de protejat, la o distanţă de minim 25 cm, pentru a se asigura o distribuţie uniformă a curentului. Mărirea acestei distanţe îmbunătăţeşte distribuţia uniformă a curentului, dar măreşte concomitent şi căderea ohmică şi deci energia electrică necesară asigurării unei protecţii sigure.

Construcţia de protejat nu trebuie să aibă o configuraţie prea complicată pentru că proeminenţele şi adînciturile nu pot fi protejate, datorită fenomenului de ecranare electrică.

Curentul dat de sursă trebuie să asigure un anumit potenţial şi o anumită densitate de curent pentru ca să se realizeze eficient protecţia.

Potenţialul minim de protecţie este valoarea potenţialului la care procesul de coroziune încetează. De la acest potenţial începe deci, să se realizeze protecţia. Intensitatea curentului protector trebuie să fie cu atît mai mare cu cît sînt mai agresive mediile de coroziune. Pentru a se realiza o protecţie totală trebuie să se atingă *densitatea minimă de curent de protecţie.* Valorile densităţii minime de curent de protecţie depind de felul metalului, de starea suprafeţei sale, de mediul corosiv şi se stabilesc experimental pentru fiecare caz în parte. Totuşi, nu se lucrează cu potenţiale prea mari, deoarece acestea ar avea ca urmare o creştere a densităţii curentului. La densităţi mari de curent pe suprafaţa de protejat se degajă cantităţi apreciabile de hidrogen, care pot provoca ruperea peliculelor protectoare. În acest caz, pentru realizarea aceleaşi protecţii este necesar un consum mult mai mare de curent. Acesta nu trebuie să depăşească o anumită limită peste care este pusă în pericol securitatea personalului de deservire al staţiei catodice. Pentru construcţiile de oţel domeniul de potenţiale la care se poate realiza protecţia este cuprins între $-0{,}85$ V ca potenţial minim şi $+1{,}2$ V potenţial maxim faţă de electrodul saturat $Cu/CuSO_4$ (electrod de comparaţie utilizat pentru protecţia construcţiilor metalice aflate în sol).

Periodic se face un control asupra potenţialului conductei în raport cu solul pentru a vedea dacă se menţine în domeniul de protecţie.

În tabelul 3.9 şi tabelul 3.10 sînt prezentate recomandări privind densităţile de curent de protecţie, în funcţie de starea suprafeţei oţelului şi de mediul înconjurător.

Staţiile de protecţie acţionează însă pe o distanţă limitată; repartizarea potenţialului în funcţie de distanţă scade exponenţial de la staţia de protecţie. Lungimea pe care se realizează protecţia poate fi calculată în funcţie de valoarea potenţialului aplicat şi de

TABELUL 3.9

Densităţile de curent de protecţie corespunzătoare diferitelor stări de suprafaţă ale oţelului

Starea suprafeţei	*Densitatea de curent*, mA/m²
Oţel obişnuit	80—130
Oţel pasivat	25—60
Oţel vopsit + acoperire bituminoasă	0,5—5
Oţel vopsit + acoperire cu plastic	0,005—0,5

TABELUL 3.10

Valorile densităţii minime de curent protector pentru fier în diferite medii

Mediul	*Condiţii*	*Densitatea minimă*, mA/m²
HCl 1 *N*	Agitare moderată	920 000
HCl 0,1 *N*	prin trecerea aerului	350 000
H_2SO_4 0,65 *N*		310 000
NaCl 5 *N*	Soluţie în repaus	1 000—3 000
NaCl 3%		130
Apă de mare		170
Apă de rezervor		140
Sol	Cu acoperire de bitum distrusă	16,6
Sol	Cu acoperire de bitum bună	0,7
NaOH 10 *N*	100°C	4 000

rezistenţa diferiţilor conductori din circuit (cablu, sol, anod, construcţie metalică).

Protecţia catodică cu curent impus poate crea un pericol pentru construcţiile subterane vecine, datorită apariţiei curenţilor de dispersie, care măresc viteza de coroziune a altor construcţii subterane.

Protecţia catodică cu sursă exterioară de curent se aplică la combaterea coroziunii conductelor îngropate, rezervoarelor, cablurilor subterane, instalaţiilor portuare, vaselor. Protejarea aparaturii din industria chimică prezintă o serie de dificultăţi, legate de complexitatea construcţiilor şi agresivitatea ridicată a mediului, particularităţi

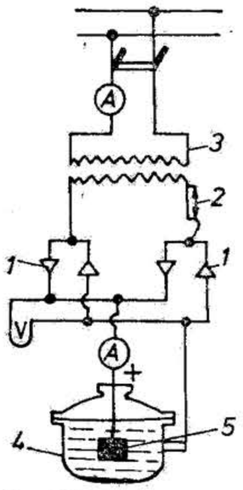


Fig. 3.22. **Schema protecției catodice a evaporatorului de concentrare a sodei caustice:**
1 — redresor cu seleniu; *2*—bobină; *3*—transformator; *4*—evaporatorul; *5*—anodul; *A*—ampermetru: *V*—voltmetru.

care necesită consumuri mari de energie electrică pentru a se asigura o densitate de curent optimă de protecție, pe întreaga suprafață metalică. În prezent, metoda se aplică la utilaje de construcție relativ simplă: condensatoare, răcitoare, schimbătoare de căldură, evaporatoare, recipiente de reacție, exploatate în condiții de agresivitate medie.

În figura 3.22 este prezentată schema protecției catodice a evaporatorului pentru concentrarea sodei caustice. Anodul de nichel, plasat în interiorul recipientului este suspendat mobil, astfel ca poziția lui să fie reglată de gradul de umplere a cazanului. Se aplică o densitate de curent de protecție de 45 A/m², cînd eficiența protecției este de 68%. Concomitent cu prelungirea duratei de funcționare a evaporatorului, aplicarea protecției catodice are ca efect o ameliorare a calității produsului finit prin micșorarea conținutului său în fier, datorită tendinței acestuia de a migra spre catod (peretele metalic al evaporatorului).

La noi în țară, protecția catodică se aplică în industria petrolieră, la conductele magistrale de transport ale țițeiului, la conductele de distribuție a gazului metan, la rezervoarele și reactoarele din industria chimică.

3.5.2. Protecția catodică cu anozi protectori

Protecția catodică cu anozi protectori constă în legarea la construcția de protejat a unor anozi confecționați din metal cu un potențial mai negativ decît al metalului construcției. Anodul, construcția de oțel (catodul) și mediul corosiv ca electrolit, formează împreună o pilă galvanică, în care curentul electric circulă în exterior de la construcție la anod. Se poate spune că protecția catodică cu anozi protectori este tot o protecție electrică, în care curentul de protecție este generat de o pilă locală. În acest fel, zonele anodice ale sistemului de protejat sînt transformate în zone catodice și procesul de coroziune este trecut în întregime asupra electrozilor auxiliari, care se consumă rapid, dar care pot fi ușor înlocuiți, fără perturbarea procesului de protecție. Din acest motiv *anozii protectori se mai numesc activi sau de sacrificiu.*

În figura 3.23 este prezentată schema protecției catodice cu anozi protectori a unei conducte subterane. Conducta de oțel este legată printr-un conductor izolat la anodul protector. Prin intermediul unor cutii cu cleme este posibil să se facă măsurarea potențialului conductă-sol și a curentului debitat de anod.

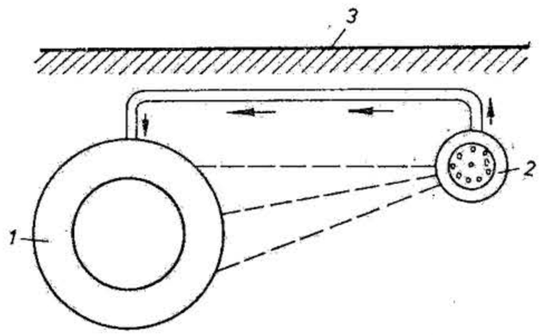


Fig. 3.23. **Schema de principiu a protecției catodice cu anozi de sacrificiu a unei conducte îngropate:**
1—conductă metalică; *2*—anod protector; *3*—sol umed.

Anodul de sacrificiu se ionizează, iar electronii eliberați la anod (reprezentați în figură prin săgeți), ajung la conducta metalică; aceasta se polarizează catodic, atingînd valorile negative de potențial, corespunzătoare domeniului de imunitate.

Eficacitatea protecției catodice depinde de caracteristicile de polarizare și de suprafața construcției de protejat. Cu cît suprafața va fi mai mică și polarizarea va fi mai mare, cu atît sistemul va fi mai ușor de protejat.

Eficacitatea protecției depinde de îndeplinirea următoarelor condiții:

— realizarea unei densități de curent suficient de mari, repartizată uniform pe întreaga suprafață a construcției metalice;

— conductibilitatea electrică a mediului agresiv să fie suficient de mare pentru a asigura o rază mare de acțiune a anodului protector;

— diferența dintre potențialul de electrod al anodului de sacrificiu și al metalului de protejat să fie cît mai mare.

Ca materiale pentru anozii protectori se utilizează metale electronegative ca zincul, magneziul, aliajele de magneziu și aliajele de aluminiu.

Zincul de puritate ridicată (99,96%) sau aliat cu cantități mai mici de 0,2% cupru, siliciu, cadmiu, aluminiu, magneziu se utilizează în special la protecția marină și la protecția structurilor îngropate, în mediu cu corosivitate redusă.

Anozii de magneziu aliat cu 6% aluminiu și 3% zinc sînt foarte mult folosiți, deoarece nu suferă o polarizație anodică intensă și tind să se corodeze uniform. Se aplică la protecția rezervoarelor de apă caldă și a altor construcții subterane și la protecția locală a unor îmbinări ale utilajelor din industria chimică.

Aliajele de aluminiu cu zinc sau staniu pot fi cu succes utilizate în apa de mare. Aluminiul nu se foloseşte în stare pură deoarece se polarizează intens.

În tabelul 3.11 sînt redate caracteristicile electrochimice ale unor anozi protectori mai des utilizaţi. Raportul dintre suprafaţa

TABELUL 3.11

Caracteristicile electrochimice ale unor metale şi aliaje utilizate drept anozi protectori

Anod	*Potenţial*, V	*Randament*, %	*Consum*, kg/A an
Zinc extrapur	−1,06	95	12,6
Zinc-siliciu-aluminiu	−1,05	95	12,6
Magneziu-aluminiu-zinc	−1,55	60—80	9—7
Aluminiu-zinc-staniu	−1,45	80	3,6

electrodului protector şi cea a construcţiei de protejat variază în limite destul de largi.

Anozii protectori se pot utiliza individual sau în baterie. În solurile cu rezistenţă specifică mare (2 000—3 000 Ω · cm) anozii sînt înconjuraţi de un material de umplutură pulverulent, ce conţine 80 % bentonită şi 20 % gips. Umplutura realizează o rezistivitate scăzută şi constantă, asigurînd o coroziune uniformă. Pentru anozii de aluminiu, care prezintă o polarizare anodică intensă, se utilizează o umplutură depolarizantă specială, care conţine de obicei clorură mercuroasă.

TABELUL 3.12

Raza de acţiune a unui electrod protector de Zn în diferiţi electroliţi

Electrolitul	*Conductivitatea la* 18°C, $\Omega^{-1}cm^{-1}10^4$	*Raza de acţiune a electrodului protector, cm*
Apă distilată	0,015	0,1
Soluţii de NaCl :		
0,001 %	0,22	1,4
0,006 %	1,06	3,2
0,01 %	2,11	10
0,03 %	5,19	15
3 %	4,04	600

Raza de acţiune a anozilor protectori şi deci eficacitatea protecţiei depinde de conductivitatea mediului. Cu cît rezistenţa ohmică a circuitului este mai mare cu atît protecţia este mai slabă. În tabelul 3.12 se dau cîteva date orientative asupra razei de acţiune a unui anod protector de zinc, utilizat la protejarea

oţelului în medii de conductivitate diferită. Se observă că acest mod de protecţie este contraindicat în condiţiile coroziunii în apă distilată.

Avantajele metodei cu anozi protectori sînt : se poate realiza o protecţie eficace atunci cînd nu dispunem de energie electrică ; instalarea anozilor de sacrificiu este simplă ; ei pot fi utilizaţi în cazul în care este necesară o protecţie locală ; sistemul de protecţie nu interferează electric cu alte construcţii, deoarece curentul debitat prin pila formată (construcţie-mediu corosiv-anod) este foarte slab.

Ca dezavantaje ale protecţiei cu anozi de sacrificiu menţionăm nu poate fi utilizată în soluri cu rezistenţă electrică mai mare de 3 000 Ω, iar verificarea sistemului de protecţie a conductelor lungi, în special, este costisitoare şi greoaie.

În regiunile industriale, investiţiile şi cheltuielile de exploatare pentru instalaţiile cu curent imprimat sînt de obicei mai mici decît în cazul metodei cu anozi protectori.

Ţinînd cont de recomandările făcute, metoda de protecţie cu anozi protectori se aplică cu succes la protecţia anticorosivă a conductelor metalice, a schimbătoarelor de căldură, a rezervoarelor, a instalaţiilor portuare.

3.5.3. Protecţia anodică

Protecţia anodică este metoda electrochimică de reducere a vitezei de coroziune a unui metal, prin deplasarea potenţialului staţionar sub acţiunea unui curent electric spre valori mai electropozitive (polarizare anodică) *pînă în domeniul de pasivitate al metalului.* Metoda se bazează pe capacitatea anumitor metale şi aliaje de a deveni pasive în numeroase medii corosive, atunci cînd asupra acestora se aplică un curent pozitiv, în timp ce potenţialul lor este menţinut (cu ajutorul unui potenţiostat), într-un interval de potenţiale prestabilit, în care pelicula superficială este stabilă.

Protecţia anodică se utilizează cînd metalul are tendinţa de pasivare anodică şi cînd prezintă un domeniu de pasivare larg, în care viteza de dizolvare este suficient de scăzută.

O altă cerinţă a protecţiei anodice este ca mediul de lucru să aibă o conductibilitate electrică suficient de mare, deoarece întreaga instalaţie trebuie să se polarizeze cu curentul electric aplicat. De aceea metoda nu se aplică obiectivelor expuse la stropire sau la acţiunea vaporilor. Mediul de lucru trebuie să fie suficient de stabil faţă de potenţialul la care se menţine utilajul protejat ; în caz contrar există posibilitatea electrolizei soluţiei şi ca o consecinţă variaţia compoziţiei mediului.

La realizarea protecţiei anodice trebuie să se ţină seama de trei factori critici :

1) Curentul maxim iniţial, necesar pentru a trece metalul în stare pasivă ; mărimea sa se determină experimental şi poate atinge valori de ordinul sutelor de amperi pentru intervale de timp foarte scurte (de ordinul milisecundelor).

2) Limita domeniului de pasivitate condiţionează tipul metodei utilizate pentru controlul tensiunii. Se recomandă ca intervalul de potenţial în care metalul se află în stare pasivă să fie de minimum 50 mV.

3) Curentul necesar menţinerii filmului pasiv. Mărimea sa depinde de natura metalului protejat, de electrolitul cu care este în contact şi de temperatura de lucru. Pentru ca protecţia anodică să fie economică este necesar ca valoarea curentului anodic ce menţine pelicula de pasivare să fie cît mai mică ; astfel, pentru oţeluri inoxidabile se recomandă valori cuprinse în intervalul 0,03—3 A/cm².

Protecţia anodică a utilajelor împotriva coroziunii este o metodă propusă de G. E d e l e a n u şi independent de el de N.D. T o m a ş o v şi G. P. C e r n o v ; aceasta a devenit practic posibilă prin elaborarea unui sistem special de control electric automat. Aparatul necesar pentru realizarea protecţiei anodice este un potenţiostat, care măsoară potenţialul construcţiei de protejat (anod) raportat la un electrod de referinţă. Totodată potenţiostatul menţine potenţialul la valoarea dorită, furnizînd curentul necesar polarizării prin circuitul recipient (anod), mediul corosiv şi un electrod de platină (catod). Variaţia potenţialului dintre electrodul de referinţă şi anod impune potenţiostatului să modifice valoarea curentului debitat în circuit.

Protecţia anodică se aplică la metalele şi aliajele pasivabile din care se execută rezervoare şi instalaţii în care se află produse foarte agresive : oleum, acid sulfuric, hidroxid de sodiu etc. Astfel se utilizează cu succes pentru eliminarea coroziunii în instalaţiile de sulfonare, la protecţia autoclavelor, pentru fierberea celulozei cu alcalii, rezervoarelor mari pentru păstrarea şi transportul oleumului şi acidului sulfuric concentrat, a serpentinelor de oţel prin care circulă, acid sulfuric concentrat, montejusurilor din oţel carbon pentru oleum etc.

Protecţia anodică a oţelului carbon în contact cu unele îngrăşăminte minerale a adus o scădere spectaculoasă a vitezei de coroziune.

În figura 3.24 este prezentată schema protecţiei anodice pentru recipientul de neutralizare dintr-o instalaţie de sulfonare.

Vasul de neutralizare, confecţionat din oţel inoxidabil de tip 18—8, în care se neutralizează acizii sulfonici cu hidroxid de sodiu

este supus unei foarte intense coroziuni la *p*H-uri cu valori extreme, fapt care necesită repararea vasului de aproximativ 7 ori pe lună. După aplicarea protecţiei anodice aceste reparaţii n-au mai fost necesare. În plus, calitatea produselor s-a ameliorat, prin reducerea conţinutului de fier din produse de circa 9 ori.

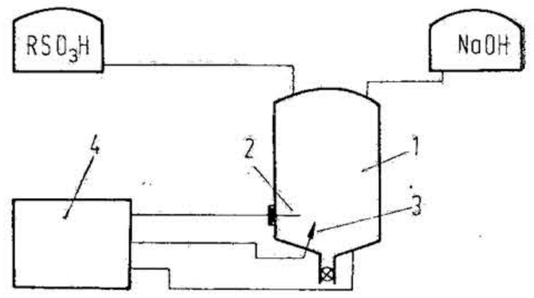


Fig. 3.24. **Protecţia anodică a unui vas de neutralizare din oţel inoxidabil 18-8, dintr-o instalaţie de sulfonare :**
1—vas de neutralizare (anod) ; *2*— electrod de referinţă ; *3*—catod de platină ; *4*—potenţiostat.

Avantajele protecţiei anodice sînt următoarele :

— asigură o reducere foarte mare a vitezei de dizolvare, ceea ce permite mărirea substanţială a duratei de serviciu a utilajului protejat ;

— evită introducerea în mediile de reacţie a inhibitorilor, a căror prezenţă este de multe ori nedorită sau chiar interzisă ;

— previne impurificarea mediului de lucru cu produse de coroziune, fiind salutar aplicată la instalaţiile în care se obţin produse de înaltă puritate ;

— permite utilizarea oţelurilor slab aliate ca materiale de construcţie şi renunţarea la căptuşirea instalaţiilor.

Trebuie menţionat faptul că aspectul securităţii este foarte important în cazul pasivării unui metal, care în absenţa protecţiei se corodează puternic. O defecţiune la sistemul de proiectare poate readuce metalul în stare activă şi în locul protecţiei poate rezulta o intensificare dezastruoasă a coroziunii. De aceea se cere elaborarea unui sistem special de control automat, care să permită supravegherea riguroasă a sistemului de protecţie.

3.6. Protecţii combinate

Procesele de coroziune sînt atît de complexe, încît de multe ori se aplică *sistemul protecţiilor combinate* (*mixte*) care deşi la prima vedere este mai costisitor este preferabil unor soluţii nestabile. Astfel, în practică, înainte de aplicarea acoperirilor peliculogene piesele de oţel se fosfatează, asigurînd astfel o protecţie eficace, căptuşelile din plăci ceramice se aplică pe suporturi de polimeri, îmbinînd proprietăţile mecanice şi chimice ale celor două straturi.

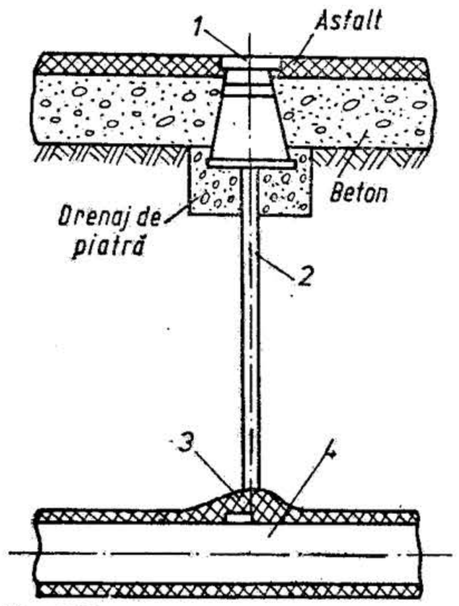


Fig. 3.25. **Aplicarea protecției combinate la o conductă subterană:**
1—capac de fontă; 2—conductor de cupru izolat; 3—bitum; 4—conductă.

Un alt exemplu practic elocvent este protejarea conductelor metalice subterane (fig. 3.25) în zonele industriale unde solul prezintă o mare agresivitate din cauza molozului și a infiltrațiilor apelor reziduale; o protecție eficace împotriva coroziunii se obține prin aplicarea concomitentă a două metode:

— izolarea instalațiilor față de sol cu învelișuri electroizolante, formate din bitum și straturi de armare din țesătură din fibre de sticlă;

— aplicarea protecției catodice.

Fiecare din cele două metode sînt deosebit de importante. Izolația are rolul de a separa metalul de sol și deci de a împiedica apariția și dezvoltarea procesului de coroziune, dacă stratul s-ar păstra aderent, continuu și neporos. În realitate, o izolație perfectă nu se realizează. Dacă într-o izolație apare o spărtură, din cauza unor sfărîmături de teren sau din alte motive, ionii metalici părăsesc prin dizolvare peretele conductei metalice, în aceste zone de întrerupere a izolației; se va produce puțin cîte puțin o adîncitură, care se va mări și va duce în final, la perforarea conductei.

Pentru a preveni această distrugere se aplică protecția catodică, cu ajutorul căreia se aduce metalul la o stare de imunitate, față de acțiunea agresivă a solului, deci dizolvarea lui nu mai este posibilă din punct de vedere termodinamic.

Se practică și sistemul peliculelor combinate cu un strat protector metalic, urmat de o peliculă organică. Aceste acoperiri îmbină proprietățile metalului (rezistența mecanică) cu cele ale materialului organic (elasticitatea) și posedă calități protectoare superioare. Totodată se îmbunătățește și aspectul peliculei.

4.

MATERIALE DE CONSTRUCȚIE PENTRU UTILAJELE INDUSTRIALE

4.1. Considerații generale

La *confecționarea utilajelor și aparatelor industriale se folosește o gamă largă de materiale*, care după structura chimică pot fi grupate în *materiale metalice* (metale și aliaje feroase și neferoase), *materiale anorganice* (roci, materiale pe bază de silicați, obținute prin topirea rocilor, emailuri, materiale ceramice antiacide și refractare, betoane, cimenturi) și *materiale organice* (bituminoase, cauciuc natural și sintetic, materiale plastice, adezivi, peliculogene).

Industria de fabricare a acestor materiale este în plină dezvoltare. Ritmul de apariție al noilor produși este foarte rapid, astfel încît permanent apar noi posibilități de soluționare a problemelor de construcție, de coroziune și refractaritate a aparaturii și utilajelor industriale.

Alegerea materialului optim de construcție este dificilă, utilajul industrial fiind supus acțiunii distrugătoare a mediului chimic și a agenților atmosferici, la presiuni și temperaturi diferite, în condițiile solicitărilor mecanice, dinamice și statice. Este absolut necesar *să se țină seama de comportarea la coroziune*. În anexele 3—5 sînt prezentate sistematizat, pe grupe de materiale, stabilitatea chimică în medii anorganice și organice a unor materiale de construcție folosite frecvent în industria românească. În anexe se fac și unele recomandări cu privire la posibilitățile de aplicare, precizîndu-se limita de temperatură sau de concentrație a substanței chimice, agresive pînă la care poate rezista materialul.

4.2. Materiale metalice

4.2.1. Materiale metalice feroase

Din această grupă fac parte *fontele, oțelurile carbon, oțelurile mediu aliate și oțelurile înalte aliate, anticorosive și refractare*. Datorită accesibilității lor, a proprietăților mecanice bune și comportării elec-

trochimice satisfăcătoare, aceste materiale sînt în general cel mai des *folosite la confecționarea pieselor de rezistență a aparaturii și utilajului industrial.* Stabilitatea lor chimică este prezentată în anexa 3.

Fonta este un *aliaj feros* cu un conținut mare de carbon, cuprins între 1,7 și 6,67%. Mai conține 0,3—3,5% siliciu, 0,3—1,5% mangan, fosfor pînă la 1% și sulf pînă la 0,15%. *Fontele sînt rezistente la coroziunea atmosferică, la acizii oxigenați concentrați în care se acoperă cu o peliculă pasivantă, la alcalii concentrate și la metale topite.*

În soluții alcaline și acide diluate, fonta se corodează selectiv și anume este atacat numai fierul, iar grafitul rămas se îmbibă cu produsele de coroziune și devine poros.

Prin încălziri și răciri repetate fonta suferă procesul de *creștere*, datorită oxidării intercristaline. În oleum fonta prezintă o distrugere specifică datorată oxidării siliciului și grafitului.

Proprietățile chimice și mecanice ale fontei se îmbunătățesc prin aliere. De exemplu fonta silicioasă (14—16% Si) rezistă la fenomenul de „creștere" și la acțiunea acizilor oxigenați, de orice concentrație, la temperatura de fierbere. În figura 4.1 se prezintă influența conținutului de siliciu asupra rezistenței la coroziune a fontei.

Fonta inoxidabilă înalt aliată cu crom (12—35% Cr) este foarte rezistentă la acțiunea vaporilor de sulf, a compușilor sulfului și a agenților oxidanți la temperaturi înalte, pînă la 1 200°C. În figura 4.2 se prezintă influența conținutului de crom asupra rezistenței la oxidare a fontelor inoxidabile, la temperaturi înalte. Fonta cu crom rezistă bine la uzura mecanică.

Fonta înalt aliată cu nichel (20—30% Ni) este foarte rezistentă în soluții alcaline la temperaturi înalte, în hidroxizi alcalini în stare

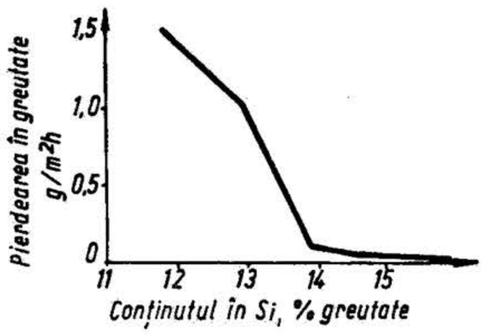


Fig. 4.1. Influența conținutului de siliciu asupra vitezei de coroziune a fontei în soluție HNO_3 20% la 60°C.

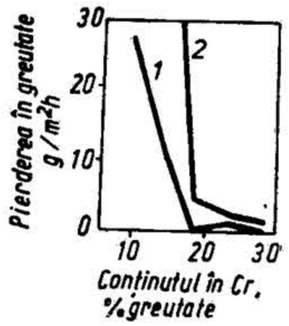


Fig. 4.2. Influența conținutului de crom asupra rezistenței fontei la oxidare la temperaturi înalte: *1* — 1 000°C; *2* — 1 100°C.

de topitură și în soluții diluate de acizi. Ea suportă bine șocul termic.

Fontele, deși au calități mecanice inferioare oțelului, datorită costului scăzut sînt folosite pe scară largă la confecționarea utilajelor pentru turnătorii sau pentru industria chimică. De exemplu, fonta inoxidabilă se folosește ca material rezistent la temperaturi înalte pentru focare, creuzete de topire, piese pentru tamburi de uscare, pompe centrifuge, coloane de rectificare.

Oțelurile carbon. În compoziția lor în afară de *fier și carbon* intră *elemente însoțitoare ca siliciu, mangan, sulf și fosfor.* În condițiile coroziunii cu depolarizare de hidrogen, creșterea conținutului de carbon și impurități prezintă efecte negative. Dacă siliciul intră în oțel în proporție de peste 1%, rezistența la coroziune în agenții neoxidanți scade. Fosforul, în cantități peste 0,05% produce fragilizarea la rece a oțelului. De aceea se impun limite maxime pentru impurități și anume: 0,35—0,80% mangan, 0,12—0,37% siliciu și 0,08—0,10% sulf plus fosfor.

La folosirea oțelului în instalații trebuie să se țină seama de comportarea lui la coroziune. Oțelurile carbon fără adaosuri speciale au o stabilitate redusă în apă, unde se acoperă cu un strat afînat de oxizi hidratați micști care formează rugina ($mFeO.nFe_2O_3.\ p\ H_2O$). Soluțiile neutre corodează oțelurile carbon. O excepție constituie soluțiile oxidante, ca de exemplu soluția de bicromat de potasiu ($K_2Cr_2O_7$) sau permanganat de potasiu ($KMnO_4$) care chiar la diluții foarte mari pasivează oțelul.

În medii alcaline la $pH > 9,5$, la temperatura obișnuită oțelul carbon se acoperă cu o peliculă protectoare de produși insolubili. La concentrații mari, peste 30% proprietățile protectoare ale peliculei se înrăutățesc. În medii puternic alcaline, în prezența unor solicitări statice, oțelul carbon suferă procesul de fisurare inter-sau transcristalină cunoscut sub numele de friabilitate alcalină. Acest tip de coroziune poate fi întîlnit la evaporatoare, schimbătoare de căldură cu abur și în special la cazanele cu abur, care funcționează în condiții nefavorabile de temperatură și de presiune înaltă.

Oțelurile carbon sînt atacate de soluțiile acizilor neoxigenați, ca de exemplu acidul clorhidric. În acizi oxidanți el se acoperă cu un strat protector de oxizi.

Hidrogenul poate provoca distrugerea oțelului carbon prin fragilizare sau prin decarburare.

În multe cazuri folosirea oțelului carbon se dovedește foarte indicată, ca de exemplu pentru soluții alcaline, la temperaturi și presiuni obișnuite, pentru gaze uscate, metale topite sau acizi oxigenați concentrați.

Oţelul carbon este un aliaj care poate fi prelucrat uşor prin turnare, forjare şi laminare şi care poate fi sudat sau călit.

Oţelurile slab aliate conţin ca elemente de aliere *crom, nichel, mangan, molibden, wolfram, cobalt, titan, cupru şi aluminiu*, în cantităţi mici, care rareori depăşesc 1%. Stabilitatea lor chimică este asemănătoare oţelului carbon dar au proprietăţi mecanice superioare. Printre puţinele excepţii se numără cuprul, care chiar în cantitate foarte mică modifică sensibil comportarea la coroziune a oţelului. Astfel, oţelul aliat cu 0,3—0,5% Cu, 0,4—0,7% Cr şi 0,3—0,6% Ni este rezistent la coroziunea atmosferică şi la oboseala la coroziune.

În figura 4.3 este prezentată comparativ rezistenţa la oboseală datorită coroziunii, la oţelurile carbon şi la oţelul aliat cu cupru cu compoziţia chimică indicată mai sus.

Oţelurile inoxidabile şi antiacide fac parte din grupa oţelurilor *mediu şi înalt aliate*. Ele conţin, *crom, nichel, molibden, cupru, aluminiu, vanadiu şi wolfram, în diferite proporţii*. Dintre acestea fac parte *oţelurile cu crom* care se pasivează în contact cu oxigenul atmosferic sau cu mediile oxidante. Adaosurile mici de crom nu influenţează sensibil rezistenţa la coroziune a oţelului. Conţinutul minim de crom, necesar pentru formarea peliculei pasivante eficace este de 12% la un conţinut de carbon de 0,1—0,2% (fig. 4.4).

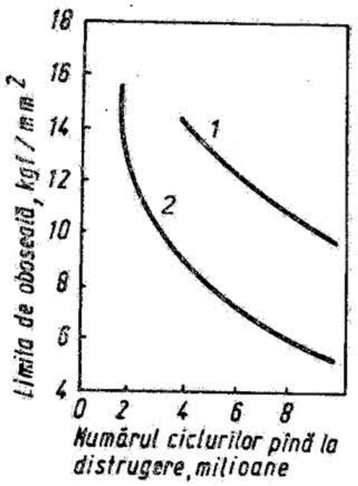


Fig. 4.3. **Rezistenţa la oboseală datorită coroziunii în soluţie diluată de NaCl:**
1 — oţel slab aliat cu cupru; *2* — oţel carbon.

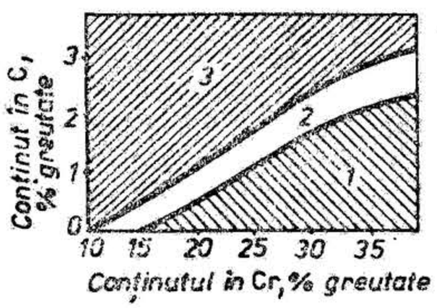


Fig. 4.4. **Influenţa conţinutului de crom asupra stabilităţii chimice a aliajelor feroase cu crom:**
1 — complet stabile; *2* — relativ stabile; *3* — stabile.

Conţinutul de crom din oţel, necesar asigurării rezistenţei la coroziune depinde de agresivitatea mediului. De exemplu oţelurile cu 13—14% crom rezistă la acidul azotic de orice concentraţie, dar este atacat la fierbere. Oţelurile cu minimum 27% crom rezistă în acidul azotic la fierbere.

Rezistenţa chimică a oţelurilor bogate în crom depinde de tratamentul termic aplicat. Dacă se aplică oţelurilor cu crom un tratament termic greşit, ca de exemplu răcirea relativ rapidă pornind de la temperaturi ridicate apare coroziunea intercristalină. Ea este generată de separarea la limita dintre cristalite a unor carburi complexe $(CrFe)_{23}C_6$ şi $(CrFe)_7C_3$. Un proces similar de distrugere a oţelurilor cu crom se produce şi în zonele de sudură.

Oţelurile cu crom nu rezistă în acizi neoxigenaţi şi acizi diluaţi, nici la agenţi reducători, ca de exemplu acidul sulfuros. Sînt stabile la acţiunea soluţiilor de azotaţi şi amoniac şi a mediilor organice cu excepţia celor cu proprietăţi reducătoare.

Oţelurile cu crom sînt folosite pe scară largă în construcţia utilajului chimic, deoarece îmbină caracterul inoxidabil cu o mare rezistenţă la uzură şi cu uşurinţa de prelucrare mecanică prin diferite metode.

Prin aliere cu crom şi nichel oţelul prezintă proprietăţi mecanice, tehnologice şi de rezistenţă chimică, superioare oţelurilor care conţin numai crom. Rezistenţa la coroziune a *oţelurilor crom-nichel* şi *crom-nichel-molibden* cunoscute sub denumirea de oţeluri de tip 18—8 (ceea ce reprezintă 18% Cr şi 8% Ni) este condiţionată de formarea peliculei pasivante.

Oţelurile crom-nichel rezistă la agenţii oxidanţi, în atmosferă, la acizii oxigenaţi concentraţi, la acizii organici, la produsele petroliere. Nichelul conferă oţelului rezistenţă în hidroxizi alcalini, în cloruri topite şi chiar în soluţii diluate, aerate de acid sulfuric. Oţelurile crom-nichel nu rezistă la acizii neoxigenaţi. Molibdenul se pasivează atît în medii oxidante cît şi în medii reducătoare, de aceea el conferă oţelului crom-nichel o rezistenţă mărită la coroziunea în acizi oxigenaţi şi în soluţii care conţin ioni clor. Prin aliere cu molibden, tendinţa de decarburare a oţelurilor crom-nichel se micşorează. Adaosul de titan sau molibden înlătură total pericolul de corodare intercristalină.

Oţelurile inoxidabile de tip 18—8 se folosesc pentru confecţionarea utilajului industrial care urmează să fie sudat, a utilajelor chimice supuse la solicitări mecanice mari în condiţii de agresivitate chimică ridicată şi la confecţionarea utilajului prevăzut cu durată mare de funcţionare.

Oţelurile refractare sînt *oţelurile înalt aliate, care rezistă la acţiunea simultană a mediilor agresive şi a temperaturilor mari menţinîndu-şi proprietăţile mecanice superioare*. Stabilitatea chimică mare a oţelurilor se datorează elementelor de aliere, *crom*, *siliciu*, *aluminiu* care formează pelicule protectoare la suprafaţa metalului.

Oţelul refractar cu 28% Cr şi 3,5—5,5% Ni rezistă la temperaturi pînă la 900—1 100°C, în gaze oxidante sau aer.

Oţelurile crom-aluminiu sînt *rezistente la temperaturi înalte* chiar la concentraţii mici de aluminiu. De exemplu oţelul care conţine 23—25% Cr şi 1,2—1,7% Al rezistă la coroziunea în gaze oxidante şi aer pînă la 1 200°C.

Mărind conţinutul de aluminiu pînă la 5%, refractaritatea creşte la 1 300°C.

Printre oţelurile refractare se mai numără oţelurile *crom-siliciu* şi oţelurile *crom-aluminiu-siliciu*.

Alegerea tipului de oţel refractar se face ţinînd seama de compoziţia mediului gazos. Oţelurile cu crom-nichel rezistă bine la medii oxidante, dar nu rezistă la mediile reducătoare. Prezenţa nichelului în oţelul refractar crom-nichel determină corodarea intensă în contact cu compuşii sulfului. În aceste medii oţelurile crom-aluminiu şi crom-aluminiu-siliciu prezintă însă o bună rezistenţă.

Oţelurile refractare se folosesc pentru construirea ţevilor de evacuare a gazelor fierbinţi, a coloanelor de distilare în industria chimică şi petrochimică, pentru confecţionarea creuzetelor şi oalelor de turnare, pentru construirea cuptoarelor tehnologice şi a cazanelor.

4.2.2. Materiale metalice neferoase

Cele mai utilizate metale neferoase pentru construcţia utilajului industrial sînt *aluminiul*, *cuprul*, *nichelul*, *zincul*, *magneziul*, *plumbul şi titanul*.

Aluminiul are o rezistenţă mare la coroziunea atmosferică şi în agenţii agresivi, datorită formării pe suprafaţa lui a unei pelicule protectoare de oxid Al_2O_3. Pasivarea metalului are loc chiar la simplul contact cu oxigenul atmosferic. În soluţii puternic acide sau bazice stratul protector se dizolvă. În prezenţa ionilor halogenaţi apare coroziunea punctiformă. Aluminiul este rezistent la acid sulfuric de orice concentraţie, la orice temperatură, chiar şi la acid sulfuric oleum. Rezistă în aer uscat şi umed, în soluţii oxidante şi în gaze fierbinţi.

Folosirea aluminiului la construirea utilajului industrial este permisă numai pentru temperaturi de maximum 350°C, cu recomandarea de a se ţine seama de deformarea lentă la temperaturi înalte.

Aluminiul se aliază cu siliciu, magneziu, cupru, zinc, formînd o gamă largă de aliaje uşoare cu proprietăţi caracteristice. *Siluminiul* aliajul aluminiului cu 4—13% siliciu are proprietăţi anticorozive bune, datorită tendinţei de pasivare prin formarea unei pelicule mixte de oxizi de aluminiu şi siliciu.

Aliajele aluminiu-cupru au proprietăţi anticorozive mai puţin satisfăcătoare. Ele sînt susceptibile de a se distruge prin coroziune intercristalină, datorită tendinţei de separare a compusului $CuAl_2$ la limita cristalitelor. *Duraluminiul* conţine 3,8—5,2% Cu, alături de Al, Mg, Si şi Fe.

Aliajele aluminiu-magneziu, cu 3—5% Mg, sînt uşoare şi au rezistenţă bună la coroziune. Prin aliere cu titan şi mangan rezistenţa mecanică a aliajului creşte.

Nichelul şi aliajele sale sînt utilizate pe scară largă, datorită proprietăţilor mecanice superioare, combinate cu rezistenţa mare la coroziune şi la temperaturi înalte şi cu uşurinţa de prelucrare mecanică. Nichelul este stabil în atmosferă, la gaze de ardere, la halogenuri la temperaturi înalte, la alcalii şi acizi cu excepţia celor oxigenaţi. Nu rezistă la compuşii sulfuroşi.

Aliajele nichelului păstrează rezistenţa mare la acţiunea alcaliilor de la nichel şi împrumută rezistenţa sporită faţă de anumite medii a elementului de aliere. Dintre aliajele nichelului se aplică pe scară largă aliajul nichel-cupru (Monel), nichel-crom (Inconel), nichel-cupru-mangan (Constantan), nichel-cupru-zinc (Alpaca) şi cupru nichel-aluminiu (Cuniel).

Aliajele nichelului se utilizează la confecţionarea utilajelor care vin în contact cu metale topite şi alcalii fierbinţi sau în topitură.

Aliajul Monel este recomandat pentru confecţionarea utilajului chimic exploatat în condiţii de mare agresivitate chimică, la temperaturi înalte, sub acţiunea solicitărilor mecanice ridicate.

Cuprul şi aliajele sale se întrebuinţează ca materiale anticorozive pentru numeroase medii agresive. Nu se admite folosirea cuprului în instalaţiile care vin în contact cu hidrogenul, care determină coroziunea prin fragilizare. De asemenea cuprul nu rezistă la acţiunea agenţilor oxidanţi, a halogenurilor, sulfurilor şi topiturilor alcaline. La utilizarea cuprului pentru confecţionarea utilajului se recomandă ca temperatura pereţilor să nu depăşească 250°C.

Dintre aliajele cuprului, bronzurile sînt cel mai frecvent utilizate. Bronzurile clasice, aliajele cuprului cu maximum 13,8% Sn prezintă o rezistenţă chimică superioară cuprului, mai ales în soluţii diluate de acizi.

Noţiunea de bronz a fost lărgită şi pentru aliajele cuprului cu aluminiu sau cu siliciu. Bronzurile de aluminiu conţin maximum 10% Al. Dintre acestea, bronzurile cu 5% Al sînt cele mai răspîndite pentru confecţionarea de utilaj chimic. Rezistenţa lor la coroziune este superioară cuprului şi staniului. Prin adăugarea unui conţinut mare de nichel şi de fier, rezistenţa bronzurilor de aluminiu la coroziunea în gaze creşte în domeniul temperaturilor înalte. Datorită proprietăţilor mecanice şi anticorozive superioare, bronzurile de aluminiu sînt folosite la construirea pieselor supuse în timpul funcţionării la sarcini mari şi viteze ridicate.

Bronzurile care conţin 3—4% Si prezintă proprietăţi mecanice şi tehnologice superioare. Pentru confecţionarea recipienţilor care lucrează sub presiune se recomandă folosirea bronzurilor cu 2,7—3,5% Si şi 1% Mn. Aceste bronzuri sînt recomandate şi în industria explozibililor, deoarece prin lovire nu produc scîntei.

La montarea utilajelor nu se admite contactul între oţelul carbon şi bronz sau între diferite metale neferoase şi bronz, datorită diferenţei mari între potenţialele lor de electrod, care poate genera coroziunea electrochimică.

Alamele sînt *aliaje de cupru cu zinc*. La alamele simple se observă fenomenul de dizolvare selectivă a zincului, care poate fi preîntîmpinat prin aliere cu 0,02% Al. Alamele sînt atacate de vaporii de amoniac şi de soluţiile bazice. Pentru mărirea rezistenţei la alcalii, alamele se aliază cu 12—14% Ni.

Plumbul *rezistă în numeroşi agenţi agresivi*, în special în soluţii de *acid sulfuric la concentraţii* sub 80% şi în *soluţii de sulfaţi*, în care se acoperă cu o peliculă protectoare de sulfat de plumb. În oleum pelicula protectoare se dizolvă. Calităţile protectoare ale peliculei se înrăutăţesc cu creşterea temperaturii. Prin alierea plumbului cu 0,03—0,10% telur, rezistenţa la coroziune în acid sulfuric creşte în domeniul concentraţiilor mai mari de 80% şi a temperaturilor înalte. Plumbul rezistă la soluţii alcaline diluate şi la acizi oxidanţi.

Folosirea plumbului la confecţionarea aparatelor este limitată de temperatura joasă de topire, de rezistenţa mecanică nesatisfăcătoare şi de tendinţa de a se distruge sub acţiunea solicitărilor mecanice alternante (*oboseala la coroziune*). Prin alierea cu 10% stibiu proprietăţile mecanice ale plumbului se îmbunătăţesc, iar prin aliere cu argint, cupru şi telur se obţine un aliaj cu rezistenţă bună la oboseală.

Zincul foarte pur este un metal rezistent la coroziunea în atmosfera umedă, datorită acoperirii suprafeţei cu un strat protector de oxid, care însă poate fi atacat de gazele industriale poluante. Prin impurificarea cu diferite elemente ca fier sau cupru, rezistenţa lui la coroziune scade intens. Zincul este atacat de soluţii alcaline de orice concentraţie şi de acizi dar rezistă la medii neutre. Este utilizat pentru protecţia anticorosivă a utilajelor, în contact cu atmosfera umedă sau cu produse petroliere.

4.3. Materiale anorganice

4.3.1. Materiale naturale (roci)

Componentele esenţiale ale rocilor sînt bioxidul de siliciu (silicea) în diferite forme amorfe şi cristaline şi silicaţii în amestec cu diferiţi oxizi metalici. Analiza chimică arată că în afară de siliciu şi oxigen, silicaţii naturali conţin în mod preponderent aluminiu, apoi magneziu, fier, calciu, sodiu, potasiu şi în cantităţi mai mici, titan, beriliu, bor şi alte elemente. Silicaţii sînt compuşi ionici, cu structuri complicate, deseori ciclice, macroionice liniare, bidimensionale sau tridimensionale.

Stabilitatea chimică a acestor materiale depinde de compoziţia chimică şi mineralogică. Rezistenţa rocilor în medii acide depinde de conţinutul în bioxid de siliciu, iar în medii bazice depinde de conţinutul în oxizi bazici. După conţinutul de bioxid de siliciu liber şi legat, rocile se clasifică în *roci ultraacide* ($>75\%$ SiO_2), *acide* (75—65% SiO_2), *neutre* (65—55% SiO_2), *bazice* (55—40% SiO_2) şi *ultrabazice* ($<40\%$ SiO_2).

Porozitatea şi prezenţa tensiunilor interne influenţează defavorabil stabilitatea materialului.

În construcţia şi protecţia utilajului din industria chimică şi a materialelor de construcţie se folosesc numeroase roci cu calităţi antiacide şi refractare : granituri, andezite, beştaunite, tufuri şi azbest.

Graniturile au stabilitate mare în acizi, rezistenţă mecanică mare şi porozitate mică. Ele se utilizează în industria de sinteză a acidului clorhidric şi azotic şi de fabricare a iodului şi bromului. Aparatura confecţionată din granit nu poate fi utilizată la temperaturi peste 200°C din cauza pericolului de apariţie a fisurilor.

Andezitele şi beştaunitele au rezistenţă mare la acţiunea acizilor şi gazelor agresive, la temperaturi înalte pînă la 900°C. Din acest motiv se utilizează ca materiale de căptuşire pentru turnurile de spălare, uscare şi absorbţie, în industria acidului sulfuric, azotic şi clorhidric şi ca materiale de umplutură la obţinerea betonului şi cimentului antiacid.

Tufurile vulcanice sînt caracterizate prin stabilitate chimică, ridicată, rezistenţă la şocul termic, refractaritate şi coeficient de dilatare scăzut. Ele sînt folosite la căptuşirea cuptoarelor şi conductelor de gaze din instalaţiile de obţinere a acidului sulfuric, la căptuşirea vaselor de decantare şi turnurilor de absorbţie şi uscare din instalaţiile de sinteză a acizilor minerali.

Azbestul este o rocă fibroasă, caracterizată prin refractaritate foarte mare şi conductibilitate electrică şi termică mică. Este utilizat la confecţionarea garniturilor şi ţesăturilor pentru filtre şi ca material termoizolant şi electroizolant.

4.3.2. Materiale antiacide şi refractare obţinute prin topirea rocilor

Din această categorie fac parte piatra turnată, sticla şi emailul.

Piatra turnată obţinută prin topirea bazaltului şi diabazului este foarte stabilă în alcalii şi acizi de orice concentraţie, cu excepţia acidului fluorhidric. Datorită durităţii se prelucrează greu. Este folosită la căptuşirea utilajelor din industria de sinteză a acizilor minerali, a băilor de decapare şi a pardoselilor şi pereţilor încăperilor în care se manipulează medii agresive.

Sticla este un amestec solid, transparent de silicaţi topiţi în stare subrăcită obţinut prin topirea nisipului cu combinaţii ale metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase ca de exemplu carbonaţi, sulfaţi. Stabilitatea chimică şi termică a sticlelor depinde de compoziţia chimică. De exemplu sticla borosilicică are o rezistenţă mare la acizi şi baze şi suportă bine şocul termic datorită coeficientului mic de dilatare liniară.

Sticla se utilizează pentru confecţionarea recipienţilor în care se păstrează reactivi puri. Sticlele de tip borosilicic se folosesc în construirea conductelor pentru industria chimică şi farmaceutică şi pentru confecţionarea unor coloane de absorbţie şi a reactoarelor

chimice care funcţionează în condiţii de temperaturi înalte şi agresivitate chimică ridicată. Este contraindicată utilizarea sticlei la confecţionarea utilajelor supuse la solicitări mecanice mari. Fibrele de sticlă sînt folosite ca ţesătură filtrantă, ca material termoizolant sau ca material de armare a materialelor plastice.

Emailul antiacid este o masă sticloasă obţinută prin topirea la temperatură înaltă de 1 200—1 300°C a rocilor naturale (nisip, argilă, feldspat) cu fondanţi (borax, fluorură), şi cu oxizi metalici (de cupru, nichel, cobalt, crom), care conferă culoarea şi aderenţa la metal. Emailul este rezistent la acizi minerali şi organici, la gaze fierbinţi, la solvenţi organici, la soluţii de săruri. Emailul nu rezistă la acţiunea acidului fluorhidric şi la soluţii concentrate şi fierbinţi de alcalii.

4.3.3. Materialele ceramice

Materialele ceramice se obţin prin arderea la vitrifiere a rocilor silicatice (argilă, feldspat, nisip) cu diferiţi fondanţi.

Produsele ceramice se clasifică în materiale *cu structură compactă* (ceramice antiacide şi porţelan) şi în materiale *cu structură poroasă* (ceramice refractare). În tabelul 4.1 sînt prezentate proprietăţile unor materiale ceramice în funcţie de compoziţia chimică.

Materialele ceramice antiacide sînt produse cu spărtura compactă solidă, vitrifiată, de culoare galbenă, cenuşie, brună sau roz albă, cu granulaţia mică în spărtură. Ele prezintă o sensibilitate mare la şocul termic, care împiedică folosirea lor la construirea utilajului supus variaţiilor bruşte de temperatură. Aceste materiale se caracterizează prin rezistenţă mare la acizii organici şi minerali (indiferent de concentraţie şi temperatură), cu excepţia acidului fluorhidric, la gaze fierbinţi şi la soluţii de săruri. Nu rezistă la hidroxizii alcalini la temperaturi înalte.

Produsele ceramice antiacide se folosesc sub formă de cărămizi, plăci şi piese pentru confecţionarea unor aparate din industria chimică, ca turnuri de spălare, de absorbţie şi uscare, pompe centrifuge şi cu piston, robinete, rezervoare, băi, mori cu bile.

Porţelanul este un material ceramic cu ciobul compact, vitrifiat, transparent în strat subţire, acoperit cu o glazură feldspatică. Porţelanul este rezistent la agenţii chimici, în special la acizi, cu excepţia acidului fluorhidric şi acidului fosforic concentrat şi cald. Nu rezistă la acţiunea hidroxizilor alcalini concentraţi, la temperatură înaltă.

TABELUL 4.1

Compoziția chimică și proprietățile unor materiale ceramice

Materialul	*Compoziția chimică, %*					*Rezistența la acizi, %*	*Rezistența la șoc termic, număr de cicluri*	*Porozitate*	*Refractate, °C*
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO/(MgO)	K_2O+Na_2O				
Cărămizi antiacide	55—70	15—25	1—5	1—2,5	0,5—5	95,5—98	2	4—8	—
Ceramică antiacidă pentru aparate	50—67	23—34	1—1,4	1—1,4; (0,4—1,5)	2—6	99—99,6	2—3	1	—
Porțelan	56—67	20—22	0,3—0,4	0,4—0,5	4—4,5	99,5—99,9	10	0,1	—
Refractare silicioase (dinas)	90—97	—	—	—	—	*RA*	2—5	20—25	600 1 690
Refractare argiloase (șamotă)	50—60	30—46	—	—	—	*RA*	4—20	8—35	1 580 1 730
Refractare semiacide silico-argiloase	65	<30	—	—	—	*RA*	—	—	1 610 1 750
Refractare magnezitice	—	—	—	(90—92)	—	*RB*	—	—	>2000

RA — rezistă la acizi; *RB* — rezistă la baze

Porțelanul este impermeabil față de lichide și gaze. Porțelanul obținut prin vitrifiere la 1 300—1 450°C prezintă o rezistență termică relativ ridicată și rezistență la șocul termic.

Din porțelan se confecționează creuzete, filtre, mori, pompe, armături și conducte. Deoarece se poate șlefui, folosirea porțelanului este indicată pentru asamblarea elementelor aparatelor în cazul în care există contraindicații pentru utilizarea de garnituri sau chituri de etanșare.

Materialele ceramice refractare cu spărtura poroasă se caracterizează printr-o capacitate mare de absorbție a gazelor și lichidelor și prin refractaritate înaltă.

După compoziția chimică și după refractaritate ele se pot împărți în următoarele categorii:

— *materiale refractare rezistente la temperaturi* pînă la 1 730°C din care fac parte materialele: silicioase (dinas) cu 90—97% SiO_2, sili-

coargiloase (semiacide) cu maximum 30% Al_2O_3, restul SiO_2, argiloase (șamota) cu 30—45% Al_2O_3, restul SiO_2;

— *materiale înalt refractare*, rezistente la temperaturi peste 1 730°C din care fac parte materialele: aluminoase cu 45—60% Al_2O_3, restul SiO_2, magnezitice cu 90—92% MgO, restul CaO și SiO_2 și crom-magnezitice cu 15—30% Cr_2O_3 și 40—42% MgO.

Materialele refractare silicioase și argiloase rezistă la acțiunea acizilor, materialele magnezitice rezistă la acțiunea bazelor, iar materialele crom-magnezitice rezistă atît la acțiunea acizilor, cît și a bazelor.

Materialele refractare se folosesc sub formă de cărămizi și de piese profilate la căptușirea și confecționarea utilajului care lucrează în medii agresive la temperaturi înalte și la căptușirea cuptoarelor.

4.3.4. Lianți pe bază de silicați

Din această categorie fac parte cimenturile și betoanele. Cimenturile se folosesc pentru asigurarea etanșeității aparatelor și îmbinărilor.

Cimenturile antiacide se prepară la temperatura ambiantă prin amestecarea umpluturii formate din roci măcinate, bogate în silice, cu acceleratorul de priză (fluorosilicatul de sodiu Na_2SiF_6); urmată de tratarea amestecului cu soluția apoasă de silicat de sodiu. Întărirea pastei de ciment antiacid se explică prin descompunerea silicatului de sodiu și precipitarea acidului ortosilicic $Si(OH)_4$, urmată de deshidratare, conform ecuației:

$$Si(OH)_4 \rightarrow SiO_2 + 2\,H_2O \qquad (4.1)$$

Rolul acceleratorului este de a mări viteza procesului de întărire a gelului de silice.

Cimenturile antiacide rezistă la acțiunea acizilor concentrați cu excepția acidului fluorhidric și acidului fosforic, rezistă la solvenți și uleiuri, dar nu rezistă la alcalii.

Cimentul Portland se prepară prin arderea la 1 400—1 500°C a unui amestec de argilă și calcar. Prin amestecarea cimentului cu apa se obține o pastă care după un timp se întărește. Întărirea se datorează unui proces complex de hidroliză și hidratare a produsului de ardere.

Cimentul Portland nu rezistă la acizii minerali și organici care îl atacă formînd compuși solubili. Rezistă bine la acțiunea bazelor de orice concentrație.

Betonul se obține prin amestecarea cimentului cu apa și cu diferite umpluturi. Betonul obișnuit se corodează rapid sub acțiunea soluțiilor de acizi, baze și săruri și a gazelor industriale. Pentru înlăturarea acestor neajunsuri se folosește *betonul antiacid*, obținut din ciment rezistent la acizi și din umpluturi cu anumită compoziție granulometrică și cu proprietăți antiacide. Betonul antiacid rezistă la acizii minerali, cu excepția acidului fluorhidric.

Betonul refractar se folosește în condiții de temperaturi înalte și de șoc termic. Refractaritatea betonului depinde de natura umpluturii (de obicei șamota, argila refractară sau caolinul).

4.3.5. Materiale ceramo-metalice

Pentru protecția și confecționarea utilajului industrial exploatat în medii puternic agresive și la temperaturi înalte se folosesc *materiale ceramo-metalice*, numite și *cermenturi*.

Acestea se obțin prin combinarea compușilor neoxidici (boruri carburi, nitruri și siliciuri) și ai compușilor oxidici cu un metal sau cu un aliaj cu rol de liant. Oxidul sau componenta neoxidică conferă materialului rezistență chimică superioară și termorezistență. Liantul metalic conferă plasticitate și îmbunătățește proprietățile mecanice ale materialului.

Compușii neoxidici ai metalelor tranziționale se caracterizează prin rezistență chimică superioară, prin refractaritate și rezistență la șocul termic, prin proprietăți mecanice superioare, care nu se modifică sensibil cu temperatura. În tabelul 4.2 sînt prezentate proprietățile unor compuși neoxidici. Se remarcă rezistența termică mare a carburilor. Cel mai refractar material cunoscut este format din patru părți carbură de taliu și o parte carbură de hafniu, cu punctul de topire de aproximativ 4 000°C.

Carbura de bor este cel mai dur material cunoscut pînă în prezent.

Prin examinarea formulelor compușilor din tabelul 4.2 se observă că în general ele nu corespund valențelor uzuale ale elementelor respective. Cu unele excepții acești compuși nu au o compoziție stoechiometrică bine definită.

Compușii neoxidici au o stabilitate chimică foarte mare în numeroase medii agresive. De exemplu siliciurile de molibden și

TABELUL 4.2

Proprietățile compușilor neoxidici

Formula compusului	*Temperatura la care începe oxidarea, °C*	*Temperatura de topire, °C*	*Microduritatea, kg/mm²*	*Coeficient de dilatare termică, $10^{-6}.°C^{-1}$*
Cr_3C_2	1 100—1 200	1 895	2 280	11,77
TiC	1 100—1 200	3 250	3 000	8,31
SiC	1 500—1 600	2 830	3 340	5—7
TaC	—	3 780	1 787	—
HfC	—	3 890	2 700	—
B_4C	800—1 000	2 450	5 000	4,5
CrB_2	1 200—1 300	1 900	2 100	11,1
TiB_2	1 100—1 300	2 980	3 470	8,1
ZrB_2	1 000—1 100	3 040	2 250	6,8
WB	—	2 860	3 750	—
$CrSi_2$	1 000—1 200	1 500	1 200	—
$TiSi_2$	900—1 100	1 460	892	—
$MoSi_2$	1 650—1 700	2 030	1 200	8,1
WSi_2	1 500—1 600	2 160	1 070	—
TiN	—	2 950	2 450	—
ZrN	—	2 980	1 980	—
NbN	—	3 090	3 236	—
Si_3N_4	1 300—1 400	1 900	3 377	2,7

de wolfram au o rezistență de excepție la acțiunea oxigenului, la temperaturi pînă la 2 000°C. Carbura de titan nu e atacată de acizi nici la 600°C, iar carbura de vanadiu reacționează cu clorul sau sulful numai prin încălzire la roșu. Carbura de crom rezistă la acțiunea clorului pînă la 900—1 000°C și a aerului pînă la 1 400°C. Coeficientul ei de dilatare liniară este apropiat de cel al oțelului. Cermenturile, de asemenea se caracterizează printr-o mare stabilitate chimică. Astfel cermentul format din 85 % Cr_3C_2 și 15 % Ni rezistă la aer pînă la 1 000°C și este foarte stabil în acizii minerali de orice concentrație.

4.4. Materiale organice bituminoase

Din punct de vedere chimic *bitumurile sînt amestecuri complexe ale hidrocarburilor și combinațiilor lor cu sulf, azot și oxigen.* Din punct de vedere al originii bitumurile se împart în *naturale sau provenite din petrol.* Bitumurile naturale se întîlnesc sub formă de zăcăminte sau sub formă de roci impregnate cu bitum. Bitumurile de petrol se obțin din reziduurile de la distilarea țițeiului.

Bitumurile se folosesc la obținerea lacurilor, ca lianți, la obținerea materialelor bituminoase și a betonului bituminat. Masele bituminoase conțin bitum și o umplutură inertă ca azbest, caolin, nisip, cuarț, talc. Umplutura îmbunătățește proprietățile mecanice și termice ale bitumului. Bitumul și masele bituminoase rezistă la acțiunea acizilor minerali și organici, la soluții alcaline de concentrații pînă la 20 %, la soluții de cloruri și sulfați și la gazele sulfuroase. Ele sînt distruse de agenții oxidanți puternici și de solvenți. Materialele bituminoase se folosesc ca straturi de protecție anticorosivă a suprafețelor exterioare a utilajelor exploatate în atmosferă acidă și ca mase de fixare pentru cărămizi și plăci ceramice.

Betonul bituminat se obține din bitum amestecat cu nisip de șamotă, de compoziție granulometrică determinată (83 %). Prezintă o rezistență chimică și mecanică bună și aderă bine la metal.

4.5. Materiale organice macromoleculare

4.5.1. Considerații generale

Interesul crescînd pe care îl prezintă *materialele plastice* pentru confecționarea și protecția utilajului industrial se referă la îmbinarea calităților generale și caracteristice ca *rezistență mecanică bună, greutate specifică redusă, stabilitate chimică bună sau excepțională, neinflamabilitate, ușurință de prelucrare, calități de izolare termică și fonică*, cu scăderea continuă a costului.

Odată cu apariția materialelor plastice armate, o serie de dezavantaje pe care le prezentau materialele plastice au dispărut. Stabilitatea termică redusă și tendința de îmbătrînire a polimerilor au fost ameliorate, iar în unele cazuri, rezistențele mecanice nesatisfăcătoare au atins valori superioare prin armare.

Chimia macromoleculară oferă proiectanților de utilaj industrial materiale excepționale, nu numai înlocuitoare ale materialelor tradiționale, dar și materiale complet noi, cu posibilități tehnice nelimitate.

Alegerea materialelor plastice trebuie să țină seama de următorii indici estimativi esențiali :

— eficiența tehnică, care depinde de proprietățile polimerului, care trebuie să satisfacă tipul de construcție în condițiile de exploatare și de posibilitățile de prelucrare ;

—factorul economic luat în ansamblu pe întreaga construcție, care are în vedere costul materialului și operațiilor de formare și asamblare

a pieselor, costul care revine în funcție de durata de exploatare și reducerea lui prin tipizarea pieselor finite ;

— fluctuația costului materialelor și produselor pe piața internațională.

Concurența materialelor plastice cu materialele tradiționale se bazează pe performanțe superioare din punct de vedere mecanic, pe prelucrabilitate mai bună și pe eficiență economică. Semnificative în acest sens sînt prognozele de creștere a producției și consumului de materiale plastice în comparație cu materialele tradiționale (fig. 4.5).

Creația științifică și tehnică românească a înregistrat în ultimii ani succese însemnate în direcția diversificării sortului de materiale plastice și cauciuc sintetic și a soluționării problemelor legate de înlocuirea materialelor tradiționale folosite în construcția utilajului industrial, cu înlocuitori sintetici de calitate.

În anexa 6 sînt prezentate principalele tipuri de polimeri utilizați în țara noastră la confecționarea utilajului industrial și în alte domenii ale tehnicii.

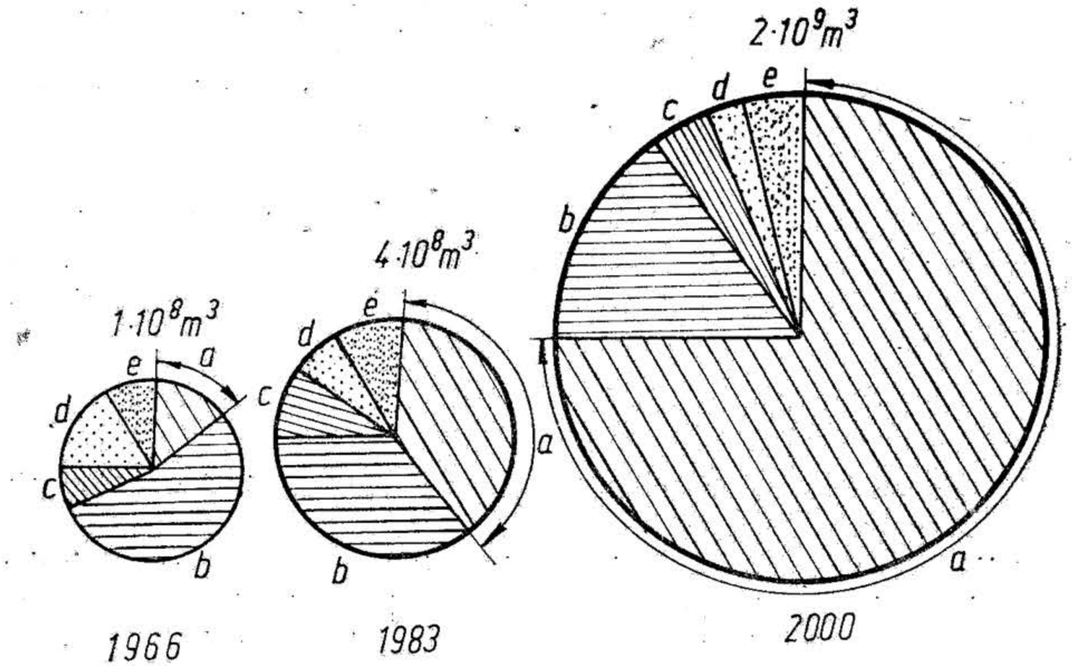


Fig. 4.5. **Prognoză de creștere a consumului total și a ponderii unor materiale de construcție în volum (medie globală) pînă în anul 2000 :**

a—materiale plastice ; *b*—fier ; *c*—alte materiale ; *d*—cauciuc natural și fibre naturale : *e*—cauciuc sintetic și fibre sintetice.

Terminologia adoptată în țara noastră în domeniul compușilor macromoleculari este precizată în anexa 7.

4.5.2. Obținerea compușilor macromoleculari

Noțiunea de *macromoleculă* poate fi definită ca *o moleculă de dimensiuni uriașe* cu masa moleculară de ordinul 10^3—10^6, *alcătuită din atomi legați între ei prin legături covalente.*

Macromolecula este alcătuită din grupe identice de atomi, numite *unități structurale, verigi elementare sau meri.* Notînd cu A unitatea structurală și cu n, numărul de unități structurale care se repetă, compusul macromolecular poate fi reprezentat schematic astfel: $-(A)_n-$. Compușii macromoleculari formați prin repetarea unui singur tip de unitate structurală se numesc *polimeri*, iar cei formați din două sau mai multe tipuri de unități structurale se numesc *copolimeri* sau *polimeri multicomponenți.*

Pentru obținerea compușilor macromoleculari există două direcții principale de sinteză: *polimerizarea și policondensarea.* Substanțele capabile să participe la polimerizare și policondensare, denumite *monomeri* trebuie să conțină grupe funcționale reactive.

În tabelul 4.3 sînt prezentate cîteva grupe funcționale ale monomerilor, capabile să participe la reacțiile de formare ale compușilor macromoleculari.

Polimerizarea reprezintă reacția de *unire a mai multor molecule de monomer* care nu este *însoțită de eliminarea de produse secundare* și care are loc fără modificarea compoziției elementare a unității structurale:

$$nA \rightarrow (-A-)_n.$$

Reacția de polimerizare poate decurge prin *mecanism înlănțuit sau în trepte.*

Polimerizarea prin mecanism înlănțuit poate decurge *radicalic* sau *ionic.* Indiferent de natura centrului activ (radical sau carboion) polimerizarea înlănțuită are următoarele particularități:

— polimerizarea prezintă *trei etape caracteristice de inițiere, creștere și întrerupere a lanțului de reacție*;

— moleculele de monomer participante la reacțiile elementare de creștere se unesc prin *legături covalente* formînd macromolecule;

TABELUL 4.3

Grupe funcționale reactive

Tip de reacție	*Grupa reactivă*	*Exemple*
Polimerizarea prin mecanism înlănțuit	Dubla legătură olefinică	$H_2C=CH_2$, $H_2C=CH$ (R)
	Tripla legătură	$HC\equiv CH$
	Dubla legătură conjugată	$H_2C=C(R)-CH=CH_2$, R : H, CH_3, Cl
Poliadiție și polimerizare prin deschidere de cicluri	Dubla legătură	$H_2C=C(CH_3)-CH_3$, $HC(=O)-H$
	Heterociclii cu tensiune mare în ciclu:	H_2C—O—CH_2, $(H_2C)_5$(CO)NH
Policondensare	Grupa hidroxil	HO—R—OH
	Grupa carboxil	HOOC—R—COOH
	Grupa amino	$H_2N-R-NH_2$

— reacția este *sensibilă la acțiunea substanțelor inhibitoare și a promotorilor*;

— polimerii obținuți au *mase moleculare ridicate*, în general de ordinul 10^5—10^7;

— deoarece posibilitatea de adiție a macroradicalilor în creștere la dubla legătură depinde de factori cinetici și structurali, *reacțiile de polimerizare înlănțuită au caracter statistic.* În reacție se formează un amestec de macromolecule cu aceeași compoziție, dar cu lungimi diferite, deci un amestec de polimeri omologi. În consecință masa moleculară a polimerilor este o mărime medie statistică.

Polimerizarea radicalică este *inițiată termic, fotochimic sau cu ajutorul inițiatorilor.* Aceștia sînt substanțe capabile să se descompună cu *formare de radicali liberi reactivi.* Un exemplu de inițiator este azoizobutironitrilul a cărui descompunere în radicali liberi este descrisă de ecuația (1.9 b) din paragraful (1. 4. 3).

Polimerizarea radicalică a unui monomer vinilic în prezență de inițiator decurge conform următoarei scheme:

Inițierea:

$$\underset{\textit{Inițiator}}{I} \xrightarrow{t^0} \underset{\textit{Radical liber al inițiatorului}}{2\,I^{\bullet}} \qquad (4.2)$$

$$I^{\bullet} + H_2C=\underset{\underset{R}{|}}{CH} \rightarrow I-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{\dot{C}H} \qquad (4.3)$$

Monomer vinilic — *Radical liber al monomerului*

Propagarea lanțului de reacții

$$I-H_2C-\underset{\underset{R}{|}}{\dot{C}H}+H_2C=\underset{\underset{R}{|}}{CH}\rightarrow I-H_2C-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-H_2C-\underset{\underset{R}{|}}{\dot{C}H} \qquad (4.4)$$

Terminarea lanțului de reacție:
- efect de perete
- recombinarea radicalilor liberi

$$2-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{\dot{C}H}\rightarrow -H_2C-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-CH_2- \qquad (4.5)$$

Macroradical în creștere — *Polimer inactiv*

Polimerizarea cationică este *catalizată de substanțe cu caracter electrofil, care acceptă cu ușurință electroni*, ca de exemplu acizi protonici (HCl, H_2SO_4) și acizi Lewis ($AlCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$).

Polimerizarea cationică a unui monomer vinilic cu substituentul R respingător de electroni, în prezența catalitică a acidului clorhidric decurge după schema:

Inițiere: $HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$ (4.6)

$$H^+ + H_2C=\underset{\underset{R}{|}}{CH}\rightarrow H_3C-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{+}{C}H} \qquad (4.7)$$

Propagarea lanțului de reacții:

$$H_3C-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{+}{C}H}+H_2C=\underset{\underset{R}{|}}{CH}\rightarrow H_3C-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-H_2C-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{+}{C}H} \qquad (4.8)$$

Terminarea lanțului de reacții:

$$-H_2C-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{+}{C}H}+Cl^-\rightarrow HCl+-\underset{\underset{R}{|}}{CH}=CH \qquad (4.9)$$

Macrocation în creștere — *Polimer inactiv*

Polimerizarea anionică este *catalizată de substanțe cu caracter nucleofil, care conțin electroni neparticipanți* (metale alcaline, hidrurile și amidurile metalelor alcaline).

Polimerizarea anionică a unui monomer vinilic cu substituentul R atrăgător de electroni în prezența catalitică a amidurii de sodiu ($NaNH_2$) decurge conform schemei:

Inițierea:

$$Na^+\ \bar{:}NH_2+H_2C=\underset{\underset{R}{|}}{CH}\rightarrow H_2N-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{Na^+}{\bar{C}H}} \qquad (4.10)$$

Propagarea lanțului de reacție:

$$H_2N-H_2C-\underset{\underset{R}{|}}{\bar{C}H}+H_2C=\underset{\underset{R}{|}}{CH}\rightarrow NH_2-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{\bar{C}H} \qquad (4.11)$$

Terminarea lanțului de reacție:

$$-H_2C-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{Na^+}{\bar{C}H}}+NH_3\rightarrow -H_2C-\underset{\underset{R}{|}}{CH_2}+NH_2Na \qquad (4.12)$$

Macroanion în creștere — *Solvent* — *Polimer inactiv*

Polimerizarea ionică stereospecifică decurge prin *mecanism ionic coordinativ*, în prezența unor catalizatori complecși denumiți *catalizatori stereospecifici*. Aceștia orientează atacul la dubla legătură a monomerului, astfel încît se formează polimeri cu structură stereoregulată.

Poliadiția, polimerizarea în trepte prin migrarea unui atom de hidrogen decurge prin *adiția treptată a monomerului*. Prin *poliadiție* se formează *polimeri cu mase moleculare mici* de ordinul 10^4.

Poliadiția formaldehidei CH_2O, în prezența catalitică a urmelor de apă decurge după următoarea schemă:

Reacția de activare:

$$CH_2O + H_2O \rightarrow HO - CH_2 - OH \qquad (4.13)$$

Produs instabil

Reacții elementare de adiție în trepte:

$$HO-CH_2-OH+CH_2O \rightarrow HO-CH_2-O-CH_2-OH \qquad (4.14)$$

$$HO-CH_2-O-CH_2-OH+CH_2O \rightarrow HO-CH_2-O-$$

$$-CH_2-O-CH_2-OH \qquad (4.15)$$

Policondensarea este reacția de *unire a moleculelor de monomer* care este *însoțită de eliminarea produselor cu masa moleculară mică* și de *modificarea compoziției unității structurale*. Monomerii cu două grupe funcționale în moleculă conduc prin policondensare la *compuși macromoleculari liniari*. Monomerii cu trei grupe funcționale în moleculă conduc la compuși macromoleculari tridimensionali.

Policondensarea prezintă următoarele particularități:

— *policondensarea decurge în trepte*, prin reacții elementare reversibile de condensare;

— *produșii fiecărei trepte sînt stabili*, pot fi izolați și continuă să aibe funcționalitatea monomerului inițial;

— reacțiile de policondensare sînt *catalizate de baze și de acizi anorganici*, de *metale* și de *compuși organometalici*;

— prin policondensare se formează *compuși macromoleculari cu mase moleculare de ordinul* 10^3—10^4 *și cu polidispersie îngustă*.

Reacția de obținere a unui poliester liniar prin policondensare decurge după următoarea schemă:

$$HO-R_1-OH+HOOC-R_2-COOH \rightleftarrows HO-R_1-O-$$

$$-OC-R_2-COOH+H_2O$$

$$HO-R_1-O-OC-R_2-COOH+HO-R_1-OH \rightleftarrows$$

$$HO-R_1-O-OC-R_2-CO-O-R_1-OH+H_2O \qquad (4.16)$$

Terminarea reacției decurge prin consumarea unui reactant sau prin atingerea echilibrului chimic.

4.5.3. Caracteristici structurale ale compușilor macromoleculari

Gradul de polimerizare al unui compus macromolecular este determinat de *numărul de unități structurale care intră în compoziția macromoleculei*. Între gradul mediu de polimerizare $\bar{P}$ și masa moleculară medie $\bar{M}$ a polimerului există relația:

$$\bar{P} = \frac{\bar{M}}{m}, \qquad (4.17)$$

în care m este masa moleculară a unității structurale.

Fiind mărimi medii statistice, caracterizarea polimerului numai prin masa moleculară sau prin gradul de polimerizare nu este suficientă. De aceea este necesar să se cunoască gradul de polidispersie a acestor mărimi, exprimat prin curba de distribuție a polimerului în fracțiuni N_i de masă moleculară M_i sau cu grad de polimerizare P_i (fig. 4.6).

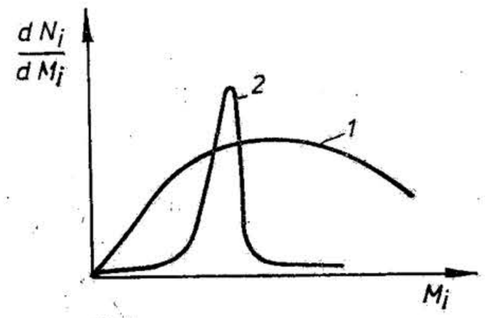


Fig. 4.6. Curbe diferențiale de distribuție ale polimerilor obținuți prin:
1—polimerizare; 2—policondensare.

Microstructura determină în mare măsură proprietățile polimerului.

În funcţie de aşezarea unităţilor structurale în catenă, copolimerii se clasifică în :

— *copolimeri statistici cu succesiunea întîmplătoare a unităţilor structurale* în catena principală ;

— *copolimeri alternanţi regulat*, în care unităţile structurale de tip diferit A şi B alternează în catena principală :

$$-A-B-A-B-A- \qquad (4.18)$$

— *copolimeri secvenţionali sau bloc copolimeri* în care blocurile de unităţi structurale de tip diferit, alternează în catena principală :

$$-A-A-A-B-B- \qquad (4.19)$$

— *copolimeri grefaţi*, formaţi din catene principale alcătuite din unităţi structurale de acelaşi tip, pe care se grefează catene formate din unităţi structurale de tip diferit :

$$\begin{array}{l} -A-A-A-A-A-A- \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad B \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad B \\ \qquad\quad | \end{array} \qquad (4.20)$$

Stereoregularitatea catenelor este *determinată de regularitatea succesiunii spaţiale a substituenţilor* de la atomii de carbon asimetrici din catenă.

Configuraţiile sindiotactice corespund dispunerii substituenţilor de la atomii de carbon asimetrici, în mod regulat de o parte şi de alta a catenei principale. Schematic o asemenea configuraţie este reprezentată în figura 4.7, *a*. În cazul polimerilor care conţin duble legături, printr-o asemenea dispunere a substituenţilor se realizează configuraţii *trans*.

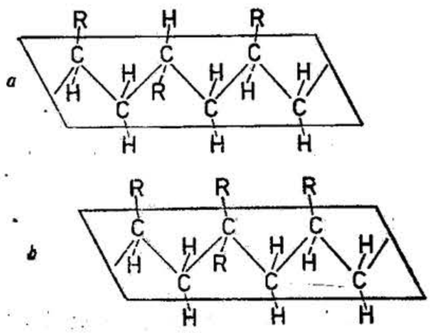


Fig. 4.7. Polimeri stereoregulaţi
a — sindiotactici ; *b* — izotactici.

Configuraţiile izotactice corespund dispunerii substituenţilor de la atomii de carbon asimetrici de aceeaşi parte a planului catenei principale. Schematic o asemenea configuraţie

este reprezentată în figura 4.7, *b*. În cazul polimerilor care conţin duble legături printr-o asemenea succesiune a substituenţilor se realizează configuraţia *cis*.

Există de asemenea posibilitatea dispunerii spaţiale întîmplătoare a substituenţilor din catena principală care caracterizează polimerii nestereospecifici (*atactici*).

Forma moleculelor liniare. După forma geometrică, polimerii se împart în *liniari, ramificaţi şi spaţiali, cu reţele bidimensionale şi tridimensionale.*

Forma macromoleculelor liniare este explicată de stereochimia modernă. Aceasta consideră că rotaţia unităţilor structurale în jurul legăturilor dintre atomi nu este perfect liberă. În timpul rotaţiei, substituenţii din catenă ajung la un moment dat unul în dreptul celuilalt. Forţele de respingere dintre substituenţi creează o barieră de energie care trebuie învinsă. Din acest motiv în cursul mişcării frînate de rotaţie a unităţilor structurale, inclusiv a substituenţilor în jurul legăturilor C—C, macromoleculele trec, printr-o infinitate de conformaţii posibile între două poziţii extreme eclipsată (substituenţii apar în poziţie suprapusă) şi intercalată (substituenţii apar intercalaţi). Infinitatea de conformaţii posibile ale macromoleculelor corespunde izomerilor de rotaţie.

Forma macromoleculei liniare este media statistică a formei izomerilor de rotaţie. Datorită mişcării de rotaţie frînată, macromolecula poate lua orice formă, de la cea de *fir perfect întins*, pînă la *forma de ghem perfect răsucit*. Deşi fiecare conformaţie se realizează cu probabilitate egală, conformaţiile răsucite depăşesc numeric conformaţiile de fir întins, astfel că *în condiţii de existenţă obişnuite macromolecula are forma de ghem răsucit.*

Posibilitatea macromoleculei liniare de a-şi modifica forma sub acţiunea factorilor interni şi externi condiţionează *flexibilitatea catenelor.*

Flexibilitatea creşte cu lungimea catenelor şi depinde de prezenţa substituenţilor. Ea scade cu creşterea numărului de substituenţi şi a volumului lor molecular. De asemenea cu cît distanţa dintre substituenţi este mai mică cu atît flexibilitatea catenelor scade. Prezenţa forţelor intermoleculare micşorează flexibilitatea catenelor.

Energia de coeziune reprezintă *totalitatea forţelor intermoleculare de tip* Van der Waals *şi a legăturilor de hidrogen, care acţionează de-a lungul catenelor*. Mărimea energiei de coeziune condiţionează proprietăţile polimerilor. De exemplu, dacă forţele intermoleculare sînt mici, ca în polietilenă, energia de coeziune este mică şi

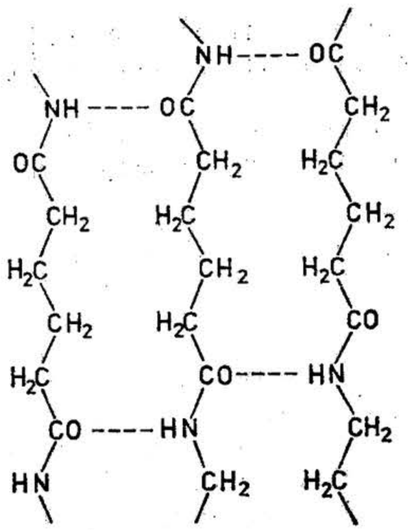


Fig. 4.8. Formarea legăturilor de hidrogen la poliamide.

polimerul este flexibil, deci uşor de deformat sub acţiunea unei forţe. Dacă între catene se stabilesc legături de hidrogen ca de exemplu în poliamide (fig. 4.8) atunci energia de coeziune a polimerului este mare, flexibilitatea lui scade şi concomitent creşte rezistenţa mecanică, stabilitatea termică şi tendinţa de cristalizare.

Fiind *proprietate aditivă, energia de coeziune a polimerilor creşte cu gradul de polimerizare.*

Cristalinitatea polimerilor a fost demonstrată prin spectrele de difracţie ale razelor *X*. Polimerii pot fi *amorfi* sau *parţial cristalini. Polimerii amorfi* cu *structură fibrilară* (pachete de macromolecule întinse dispuse neregulat) sau *globulară* (macromolecule răsucite ghem, dispuse neregulat) se caracterizează printr-o aşezare neuniformă a macromoleculelor şi prin compactitatea redusă.

Polimerii parţial cristalini se caracterizează prin coexistenţa unor *microdomenii amorfe cu microdomenii cristaline* (cristalite). Cristalitele sînt constituite din macromolecule sau segmente de macromolecule orientate ordonat, în spaţiul tridimensional şi cu grad avansat de compactitate.

Gradul de cristalinitate la polimeri variază în limite foarte largi, atingînd 90% la polimerii stereoregulaţi.

4.5.4. Proprietăţi termice

După comportarea la încălzire polimerii se împart în : *termoplaşti, termoreactivi şi termorigizi. Polimerii termoplaşti* prin încălzire se înmoaie reversibil, fără a suferi transformări chimice. Din această categorie fac parte polimerii liniari şi ramificaţi.

Polimerii termoreactivi prin încălzire se înmoaie temporar, apoi încă la cald se solidifică reversibil trecînd în *polimeri termorigizi.* Procesul de întărire este însoţit de modificările chimice ale grupelor funcţionale, care determină trecerea polimerului de la structura liniară la structura tridimensională. Polimerii termorigizi nu se înmoaie sub acţiunea căldurii.

Pentru utilizarea polimerilor la confecţionarea utilajului industrial este necesar să se cunoască rezistenţa lor termică.

Stabilitatea termică reprezintă *temperatura maximă pe care o poate suporta un polimer fără să-şi modifice stabilitatea dimensională.* În tabelul 4.4 se prezintă temperaturile limită de utilizare a unor polimeri curent folosiţi în industrie.

Stabilitatea termică a polimerilor depinde de energia de legătură a atomilor din catena principală şi din substituenţi. De exemplu energia mică de legătură C—Cl (78,5 kcal/mol) explică stabilitatea termică redusă a policlorurii de vinil. Energia mare a legăturilor C—F (105,4 kcal/mol) contribuie la explicarea rezistenţei termice remarcabile a polimerilor fluoruraţi.

Cristalinitatea polimerilor favorizează valorile mari ale *rezistenţei termice.* La polietilena de densitate mică, gradul de cristalinitate mediu (50%) poate fi corelat cu stabilitatea termică mai redusă de 80°C. La polietilena de densitate mare, la care cristalinitatea atinge 95%, rezistenţa termică este de 122°C.

Stereoregularitatea catenelor măreşte considerabil rezistenţa termică a polimerilor. Polistirenul atactic rezistă la temperaturi de maximum 80°C, în timp ce polistirenul stereoregulat rezistă pînă la 240°C. *Termorezistenţa mai depinde de tipul de umplutură incorporată în polimer.* De exemplu răşina fenolformaldehidică fără umplutură rezistă la 120°C, în timp ce aceeaşi răşină cu umplutură de fibre de sticlă rezistă la 288°C. Materialele de umplutură sînt substanţe chimice anorganice sau organice introduse în polimeri în scopul de a îmbunătăţi proprietăţile lor generale, de a le conferi anumite caracteristici şi pentru a reduce costul. Ele se clasifică în materiale de umplutură propriu-zise şi în materiale de armare.

Cu excepţia răşinilor siliconice şi a polimerilor fluoruraţi care rezistă pînă la 300—350°C majoritatea polimerilor uzuali au stabilitatea termică relativ redusă, dezavantaj care limitează posibilităţile lor de aplicare ca materiale de construcţie. Polimerii „refractari" care rezistă la temperaturi de peste 400°C, ca de exemplu polibenztiazolii şi polimerii sintetici anorganici se obţin în prezent, la costuri extrem de ridicate care limitează folosirea lor numai în aplicaţii foarte specializate, în care pe lîngă refractaritate se impun şi proprietăţi deosebite.

Cercetătorii din domeniul polimerilor au pus la punct unele metode simple, prin care termorezistenţa polimerilor creşte. Cele mai răspîndite metode se bazează pe folosirea de umpluturi anorganice şi pe armarea polimerilor cu fibre sau ţesături de sticlă şi cu fibre carbon. De asemenea *tratamentul termic* al polimerilor *îmbunătăţeşte termo-*

TABELUL 4.4

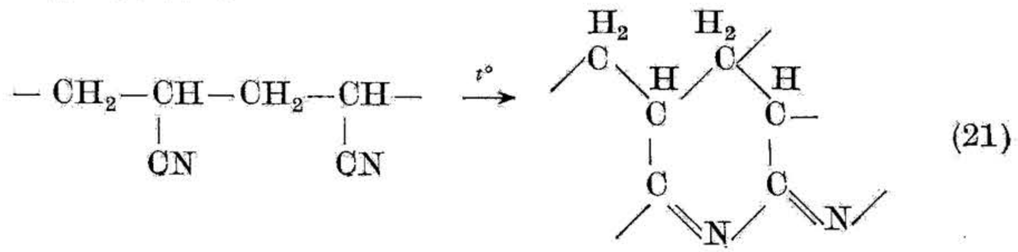
Temperaturi limită de utilizare, conductibilitatea termică și inflamabilitatea polimerilor

Denumire	*Temperatura limită de utilizare,* °C	*Conductibilitatea termică,* 10^{-4} cal/s·cm·grd	*Inflamabilitatea*
1	2	3	4
Copolimer acrilonitril-stiren	96	3—6	Redusă
Copolimer acrilonitril-butadienă-stiren	110	6—8,6	Redusă, autostingere
Poliacetali	85—100	5,5	Redusă
Poliamidă tip : 6 6,6	120 226	5,85 5,85	Autostingere
Polibenzotiazoli	500	—	Redusă
Policarbonați	120—140	4—6	Autostingere
Policlorură de vinil : —neplastifiată —plastifiată	65 80	3—6 4—5	Nu arde
Policlorură de vinil clorurată	100	3,3	Nu arde
Poliester :— saturat — nesaturat (compound de formare)	121 150—230	4 15—25	Ardere înceată
Polieter carbonat	143	3	Autostingere
Polietilenă de densitate : —mică —medie —înaltă	80 100 122	8 8—10 11—12,4	Ardere foarte lentă
Polimeri anorganici	400—700	—	Nu ard
Polimeri fluorurați : —politrifluorcloretilena —politetrafluoretilena	200 260—400	4,5—7 6	Nu arde
Polimeri macrociclici cu azot	540—600	—	Redusă
Polimetacrilat de metil	90	4—6	Ardere înceată

TABELUL 4.4. (continuare)

1	2	3	4
Polipropilenă	121—160	2,8	Ardere înceată
Polistiren : —atactic —stereoregulat	60—80 240	2,4—3,3 —	Redusă
Poliuretani	90—120	5	Ardere înceată
Rășini epoxidice	120—288	4—5	Ardere înceată
Rășini fenolformaldehidice : — fără umplutură — umplutură rumeguș de lemn — umplutură fibre de sticlă	120 117—182 177—288	4 3—6 4—7	Redusă
Rășini melaminoformaldehidice : —fără umplutură —umplutură de celuloză —umplutură azbest —umplutură fibre de sticlă	100 120 130 150—270	— 6,5—8,5 13—17 11,5	Autostingere
Rășini siliconice (polisiloxani)	280	3,5—7	Se autostinge

rezistența lor. De exemplu prin încălzirea poliacrilonitrilului la 300°C, polimerul suferă reacția de ciclizare trecînd într-o structură naftiridinică termostabilă :



(21)

Poliacrilonitril *Poliacrilonitril pirolizat*

Conductibilitatea termică a polimerilor este în general mică. În cazul compușilor macromoleculari cu structura celulară ea atinge valori foarte mici, comparabile sau superioare materialelor clasice de izolație termică (tabelul 4.5). Polimerii cu structură celulară se

numesc polimeri celulari, expandaţi, poroşi, spongioşi sau spume polimere.

Structura celulară conferă materialului plastic şi alte proprietăţi caracteristice ca izolare fonică şi greutate specifică foarte redusă.

Inflamabilitatea. *Comportarea la ardere a polimerilor depinde de structura lor chimică* şi de *natura produselor de descompunere termică.*

Halogenii în special clorul, prezent în produsele descompuse inhibă reacţia radicalică de ardere consumînd radicalii liberi formaţi. De aceea policlorura de vinil nu arde. Polimerii care prin descompunere formează gaze care nu întreţin arderea se autosting. Un exemplu tipic constituie policarbonaţii, care la temperatură înaltă se descompun cu degajare de CO_2.

Rezistenţa la ardere a polimerilor poate fi mărită prin mai multe procedee:

— modificarea compoziţiei chimice prin copolimerizare, grefare sau halogenarea macromoleculelor. De exemplu, polietilena clorurată şi policlorura de vinil clorurată are o rezistenţă remarcabilă la aprindere;

— introducerea în polimer a unui agent ignifug, ca de exemplu esteri fosforici, compuşi cloruraţi, trioxid de arsen, trioxid de stibiu. Agenţii ignifugi acţionează fie formînd o crustă izolatoare prin topirea pe suprafaţa polimerului, fie formînd gaze necombustibile prin descompunerea termică, care împiedică accesul aerului la polimer;

TABELUL 4.5

Conductibilitatea termică a materialelor izolatoare termice

Denumire	*Densitate,* kg/m³	*Conductibilitate termică,* kcal/m.h.grad
Spume poliuretanice	12—300	0,014—0,035
Spume fenolice	5—160	0,025—0,035
Spume epoxidice	28—370	0,014—0,017
Spume siliconice	224—500	0,004
Polistiren celular	16—160	0,026—0,035
Polietilenă celulară	30—42	0,043—0,05
Beton spongios	500—600	0,12 —0,14
Azbest	800	0,188
Vată minerală	200—400	0,037—0,053
Ţesătură de sticlă	37	0,0285—0,032

— acoperirea cu o peliculă necombustibilă sau cu putere reflectantă, aşa-zisele emailuri „antiincendiu", care sub acţiunea unei flăcări se descompun, producînd gaze şi spume care împiedică arderea.

4.5.5. Particularităţile stărilor fizice ale polimerilor

Compuşii macromoleculari liniari în funcţie de temperatură, de durata şi viteza de aplicare a unei forţe exterioare se prezintă într-una din stările fizice: *sticloasă* (*vitroasă*), *înalt elastică* şi de *curgere viscoasă* (*fluidă*). Polimerii tridimensionali nu există decît în starea sticloasă.

Comportarea polimerilor liniari sub acţiunea forţelor exterioare continue. Un corp solid ideal, sub acţiunea unei forţe exterioare suferă o *deformaţie reversibilă*, proporţională cu forţa, descrisă de *legea lui* Hook:

$$\sigma = \varepsilon E, \tag{4.22}$$

unde s-a notat cu σ forţa aplicată, cu ε — deformaţia şi cu E — modulul lui Young. Deformaţia reversibilă elastică este datorată modificării reversibile a distanţelor dintre atomi. Deformaţia dispare cînd acţiunea forţei încetează. Dacă forţa exterioară depăşeşte o anumită limită, corpul respectiv se rupe prin învingerea forţelor intermoleculare şi desfacerea legăturilor covalente dintre atomi.

Comportarea polimerilor sub acţiunea forţelor exterioare se abate de la legea lui Hook. Diagrama din figura 4.9 descrie dependenţa deformaţiei de forţa aplicată. În cazul unui polimer liniar, amorf se observă prezenţa celor trei stadii ale procesului de deformare care caracterizează stările fizice ale polimerului. În primul stadiu la care corespunde starea sticloasă

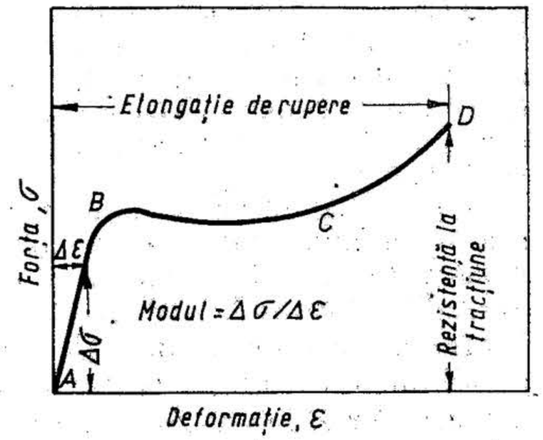


Fig. 4.9. Diagrama forţă-deformaţie pentru un polimer liniar supus unei forţe de tracţiune.

(porțiunea AB), polimerul suferă *deformații mici reversibile* (*elastice*) proporționale cu forța aplicată. Deformările elastice se produc prin deplasarea reversibilă din poziția de echilibru a atomilor din unitățile structurale, sub acțiunea forței aplicate.

La o anumită valoare a forței exterioare deformarea reversibilă a polimerului crește considerabil, tinzînd spre o valoare constantă (palierul BC). Aceste *deformații*, *numite înalt elastice* sînt caracteristice compușilor macromoleculari existenți în stare înalt elastică.

Aplicînd polimerului o forță exterioară mai mare, polimerul suferă deformații mari ireversibile numite *deformații plastice* (porțiunea CD) și la un anumit efort proba de polimer se rupe. Alungirea la rupere și rezistența la tracțiune sînt indici de rezistență mecanică esențiali pentru alegerea polimerilor utilizați în construcția utilajului chimic. Deformațiile plastice sînt caracteristice polimerului aflat în stare de curgere viscoasă.

Deformațiile înalt elastice sînt fenomene de curgere a segmentelor de catenă, care alunecă unele față de altele, determinate de acțiunea forțelor exterioare.

Se știe că datorită flexibilității catenelor are loc modificarea continuă a conformației și anume sub acțiunea forțelor exterioare începe desrăsucirea macromoleculelor ghem. Cînd acțiunea forței încetează începe procesul de răsucire reversibilă a macromoleculelor și segmentelor de catenă, adică procesul de revenire la distribuția cea mai probabilă a conformațiilor. Viteza de deformare și de revenire depinde de temperatură și de structura chimică.

Elastomerii suferă deformații înalt elastice la temperatura camerei și *revin rapid* după ce acțiunea forței încetează. Proprietățile elastice ale elastomerilor se datorează flexibilității mari a macromoleculelor și structurii chimice speciale a unităților structurale : duble legături conjugate la cauciucul natural și sintetic și legături siloxanice la siliconii liniari.

Prezența dublelor legături în polimerii liniari fixează poziția în spațiu a legăturilor de valență dintre atomi, astfel ca revenirea macromoleculei întinse la conformația cea mai probabilă de ghem să aibe loc rapid, fără deformații remanente.

La siliconii liniari de tipul dimetilsiloxanilor revenirea rapidă a macromoleculelor la conformația inițială răsucită, atunci cînd acțiunea forței încetează, se datorează legăturii siloxanice. Se menționează tendința unghiului de valență a oxigenului siloxanic Si-O-Si de a-și menține valoarea constantă de aproximativ 130°C, precum și volumul atomic al Si, mare în comparație cu cel al oxigenului,

care permite rotația liberă a substituenților în jurul legăturii siloxanice, fără deformarea unghiurilor de valență.

Proprietățile elastice ale elastomerilor sînt determinate de *structura chimică* și *depind de factorii care influențează flexibilitatea* macromoleculelor.

Absența din catena macromoleculară liniară a unor grupe funcționale capabile să fixeze direcția legăturilor de valență face ca deformația înalt elastică să fie însoțită de o revenire lentă. În aceste condiții atît viteza de deformare, cît și cea de revenire depind mult de temperatură. Din această categorie fac parte *termoplastele*. Perioada de timp în care polimerii revin complet la forma inițială se numește *perioadă de relaxare.*

Deformațiile plastice ale polimerilor liniari se datorează unor fenomene de curgere viscoasă la care participă macromoleculele ghem, parțial dezrăsucite și deplasate relativ una față de alta. Tendinței de dezrăsucire i se opune tendința de răsucire datorită mișcării termice. După ce forța exterioară încetează, deformația determinată de deplasarea macromoleculelor care nu și-au modificat sensibil gradul mediu de răsucire devine permanentă, deoarece lipsesc forțele care tind la restabilirea stării inițiale a moleculelor deplasate.

La temperatura obișnuită, datorită valorii mari a energiei de coeziune, fenomenele de curgere se produc cu viteză neglijabilă. La temperatură ridicată mișcarea termică a macromoleculelor se intensifică și viteza proceselor de curgere crește rapid.

Deformațiile elastice și plastice depind de timpul, mărimea și durata de acțiune a forței aplicate.

Curbele din figura 4.10 descriu deformația polimerilor sub acțiunea unei forțe constante în funcție de timp. Porțiunile punctate din curbă descriu modificările suferite de polimer, după ce acțiunea forței încetează.

Polimerii tridimensionali sub acțiunea forțelor exterioare prezintă numai *deformații elastice.* Datorită absenței fenomenelor de curgere viscoasă, după ce acțiunea forței încetează, polimerul își va restabili forma complet, deformația anulîndu-se treptat.

La polimerii liniari, dacă a apărut curgerea viscoasă sub acțiunea forței aplicate, atunci după încetarea ei polimerul va reveni la forma inițială doar parțial.

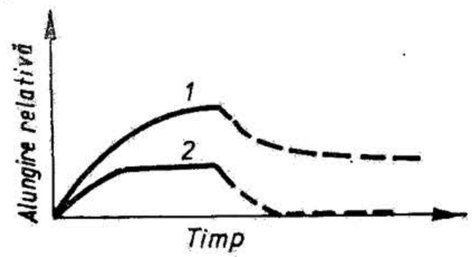


Fig. 4.10. **Diagrama de deformație a polimerilor sub acțiunea unei forțe exterioare constante în funcție de timp:** 1 — polimer liniar : 2 — polimer tridimensional.

Fenomenul de histerezis. Să considerăm un polimer liniar căruia i se aplică o forță care crește treptat, apoi scade cu aceeași viteză. Proba se va deforma, apoi va tinde să-și restabilească forma inițială. Deformația maximă a probei se notează cu ε_2. La o dezvoltare concomitentă a deformației și forței, deformațiile care apar la creșterea forței aplicate sînt mai mici decît cele apărute la micșorarea forței. Această dependență este descrisă de *curba de histerezis*, prezentată în figura 4.11. După înlăturarea forței, în polimer rămîne o deformație remanentă ε_1 care se micșorează în timp.

Fenomenul de histerezis este însoțit de variația energiei mecanice care se transformă în căldură absorbită de polimer. Dacă polimerul prin încălzire atinge valoarea temperaturii de curgere, deci de trecere în starea fluidă, atunci deformația remanentă ia un caracter permanent.

Dacă în ciclul forței aplicate, în polimer nu se dezvoltă fenomenul de curgere viscoasă, deformația remanentă va dispărea treptat, în întregime.

Influența temperaturii asupra comportării polimerilor la acțiunea forțelor exterioare. Curba termomecanică din figura 4.12 descrie variația în funcție de temperatură a deformației unui polimer liniar supus acțiunii unei forțe exterioare.

Diagrama este împărțită în trei intervale care corespund stărilor fizice ale polimerului. Trecerea de la o stare fizică la alta se face într-un interval de temperatură în care are loc modificarea lentă a proprietăților. Lărgimea intervalului de temperatură variază de la 1—2°C pentru polimerii cu cristalinitate înaltă, la 10—20°C pentru polimerii amorfi.

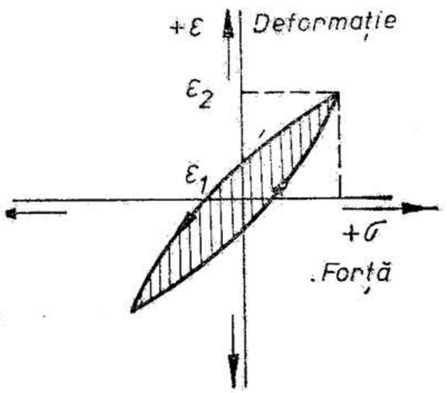


Fig. 4.11. **Curba de histerezis a unui polimer liniar. Sensul săgeții indică : (→), creșterea forței ; (←), scăderea forței.**

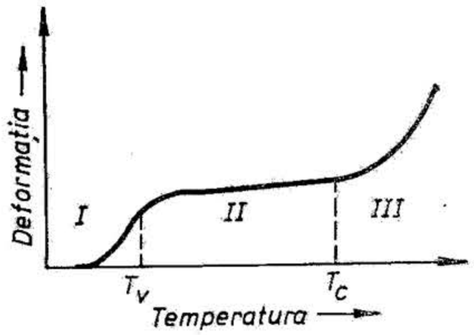


Fig. 4.12. **Curba termomecanică a unui polimer amorf. Domenii de existență:** I—stare sticloasă ; II—stare înalt elastică ; III—stare fluidă.

Temperatura de vitrifiere, T_v, reprezintă intervalul de temperatură în care polimerul trece de la starea sticloasă la starea înalt elastică. *Temperatura de curgere*, T_c, reprezintă intervalul de temperatură în care polimerul trece de la starea înalt elastică la starea de curgere viscoasă.

Prin încălzire sau răcire același polimer poate trece dintr-o stare fizică în alta. De exemplu elastomerii la temperatura ambiantă se găsesc în stare înalt elastică, dar prin răcire trec în stare sticloasă, iar prin încălzire trec în stare de curgere viscoasă.

Zona deformațiilor elastice corespunde domeniului de utilizare al polimerilor termoplastici și termorigizi. Zona deformațiilor elastice corespunde domeniului de utilizare al elastomerilor. Zona deformațiilor plastice reprezintă domeniul principal de prelucrare a polimerilor.

Temperaturile T_v și T_c sînt mărimi caracteristice pentru fiecare polimer liniar. Pentru caracterizarea polimerilor se mai utilizează următoarele mărimi cu însemnătate deosebită pentru practică :

— *temperatura de fragilizare*, T_f, reprezintă intervalul de temperatură în care polimerul devine casant și nu mai preia solicitările mecanice ;

— *temperatura de înmuiere*, T_i, reprezintă intervalul de temperatură în care polimerul începe să se înmoaie, deci prezintă pe lîngă deformațiile înalt elastice și deformații plastice. La temperaturi superioare lui T_i, deformațiile plastice încep să devină preponderente și la atingerea temperaturii T_c, începe curgerea polimerului ;

— *temperatura de descompunere*, T_d, este intervalul de temperatură în care polimerul începe să se degradeze sub acțiunea temperaturii. La majoritatea polimerilor, $T_d \gg T_c$, ceea ce permite ca polimerii ajunși în stare fluidă să poată fi prelucrați prin presare, injecție, extrudere etc.

Pentru caracterizarea polimerilor parțial cristalini s-a mai introdus o mărime T_t, *temperatura de topire a cristalitelor*, care poate fi urmărită la microscop.

Pentru polimerii cu grad înalt de cristalinitate $T_t > T_c$, deci polimerul trece direct în starea fluidă, într-un domeniu îngust de temperatură, comportîndu-se asemănător cu substanțele cristaline mic moleculare.

4.5.6. Factorii care influențează proprietățile mecanice

Coeziunea compușilor macromoleculari este *determinată de legăturile covalente dintre atomi și de forțele intermoleculare*. Fiind aditive, punțile de hidrogen și forțele van der Waals care acționează

de-a-lungul catenelor pot conduce la valori mari ale energiei de coeziune, conferind polimerilor rezistență mecanică mare. Cu cît gradul de polimerizare este mai mare cu atît energia de coeziune crește și în consecință crește rezistența mecanică.

Polimerii cu grad înalt de cristalinitate și cei stereoregulați au proprietăți mecanice superioare. *Agenții de umplutură* introduși în materialul plastic *modifică* de asemenea, *caracteristicile mecanice* (tabelul 4.6). Prin urmare, proprietățile mecanice ale polimerilor se îmbunătățesc în mod surprinzător (tabelul 4.7).

Armarea se realizează cu fibre de sticlă sau țesături de sticlă, cu fibre de azbest și pentru unele exigențe speciale cu fibre metalice și fibre carbon. Proprietățile mecanice ale materialului armat depind de aderența dintre armătură și polimer, de compoziția polimerului și de tipul și cantitatea de material de armare.

Prin *plastifiere proprietățile mecanice ale polimerilor se modifică*. Plastifianții sînt substanțe solide sau lichide, care încorporate în polimer ușurează prelucrarea și imprimă produselor finite flexibilitate și supleță. Plastifianții sînt substanțe cu molecula mică, de tipul esterilor acizilor fosforic, adipic, sebacic, ftalic sau compuși macromoleculari de tipul poliizobutilenelor, rășinilor epoxidice și poliesterilor.

Acțiunea plastifianților asupra polimerilor este explicată prin intercalarea moleculelor de plastifiant între catenele macromoleculare. Prin aceasta are loc distanțarea macromoleculelor, care reduce intensitatea de atracție a forțelor intermoleculare și înlocuirea legăturilor dintre macromolecule cu legături polimer-plastifiant.

TABELUL 4.6

Proprietățile mecanice ale amestecurilor de formare pe bază de rășini fenolice

Proprietăți	*Fără umplutură*	*Cu umplutură*		
		rumeguș de lemn	*azbest*	*mică*
Rezistența la tracțiune, kgf/mm²	4,90—5,60	4,50—7,00	3,8—5,1	4,5—4,9
Alungire la rupere, %	1—1,5	0,4—0,8	0,18—0,5	0,13—0,5
Modulul de elasticitate la tracțiune, kgf/mm²	524—700	560—1 190	700—2 100	2 100—3 500
Rezistența la compresiune, kgf/mm²	7—21	14,3—25	14—24,5	17,5—21
Densitate Rockwell	*M*124—128	*M*96—120	*M*95—115	*M*100—110

TABELUL 4.7

Proprietățile mecanice ale materialelor plastice armate și nearmate

Material	*Rezistența la*			*Modul de elasticitate*, kgf/mm²	*Alungire la rupere*, %
	tracțiune, kgf/mm²	*încovoiere*, kgf/mm²	*compresiune*, kgf/mm²		
Copolimer *ABS*:					
— nearmat	2,3—6,0	4,2—9,0	3,1—9	139—293	3—60
— armat cu 20—40 % fibre sticlă	10,5—14,1	5,1—8,2	—	150—260	3,0
Poliamidă 6,6					
—nearmată	4,92—8,44	Nu se rupe	4,6—9,4	105—290	60—320
—armată cu 20—60 % fibre sticlă	9,84—24,6	13,6—32,6	12,7—28,1	603—940	1,5—10
Polietilenă					
—nearmată	0,42—3,8	3,3—4,8	1,8—7,1	10,1—56	20—1000
—armată cu 40 % fibre sticlă	3,10—7,73	3,5—8,9	17,4	17,4—38,4	1—3,5
Polistiren					
—nearmat	2,0—4,6	10,5—13,4	8,0—11,2	210—315	1—60
—armat cu 20—30 % fibre sticlă	7,73—10,5	9,8—13,3	2,8—6,3	770—387	0,75—1,5
Policlorură de vinil					
—nearmată	4,21—6,30	9,0—11,8	—	7,0—12,6	—
—armată cu 15,35 fibre sticlă	9,84—12,66	—	9,2—11,8	13,9—17,4	2—4
Rășini fenolice					
—nearmate	4,9—5,6	8,3—10,5	7,0—20,9	524—700	1,0—1,5
—filerizate cu fibre sticlă	3,5—12,5	6,9—41,4	11,2—48,3	1 330—2 307	0,2
Rășini siliconice					
—nearmate	0,2—0,7	—	0,7	6 300	100—1000
—filerizate cu fibre sticlă	2,8—4,5	6,9—9,7	6,9—9,5	1 700—2 090	—

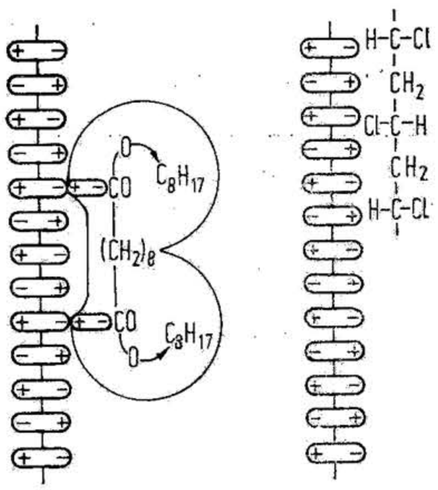


Fig. 4.13. Schema plastifierii policlorurii de vinil cu dioctil sebacat.

În exemplul ales, de plastifiere a policlorurii de vinil cu dioctilsebacat (fig. 4.13), între grupele polare ale plastifiantului şi dipolii C—Cl din polimer se stabilesc forţe v a n d e r W a a l s de orientare. Acestea micşorează numărul de grupe polare din polimer capabile să participe la legăturile dintre macromolecule. Ca rezultat al acestei acţiuni energia de coeziune a polimerului scade şi în consecinţă flexibilitatea creşte. Alungirea elastică creşte, atingînd valori foarte mari. De exemplu în cazul unui amestec de 60% plastifiant şi 40% polimer alungirea poate atinge 500%.

S-a constatat că există o anumită *corelaţie între structura şi respectiv cantitatea plastifiantului şi proprietăţile mecanice* imprimate polimerului. Astfel polaritatea şi masa moleculară a plastifiantului modifică rezistenţa la tracţiune, flexibilitatea, duritatea şi rezistenţa la oboseală a polimerului (fig. 4.14).

Cantitatea de plastifiant influenţează de asemenea proprietăţile mecanice ale polimerului (fig. 4.15). La un adaos mic de plastifiant rezistenţa polimerului la rupere se măreşte puţin. Prin creşterea cantităţii de plastifiant rezistenţa la rupere scade rapid. Cu mărirea conţinutului de plastifiant, alungirea elastică a polimerului creşte intens.

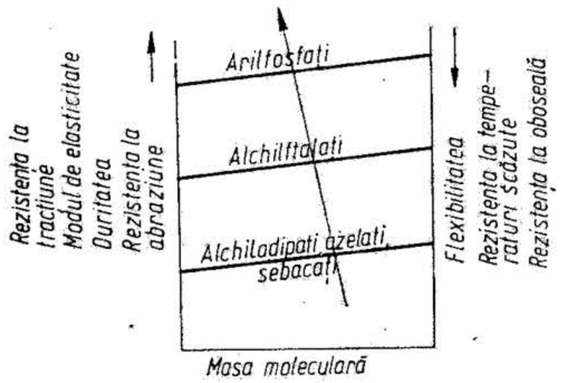


Fig. 4.14. Efectul naturii plastifiantului asupra proprietăţilor mecanice ale policlorurii de vinil.

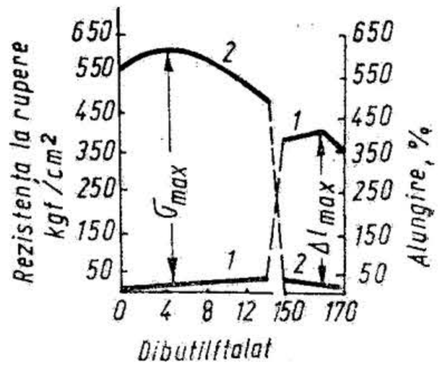


Fig. 4.15. Efectul cantităţii de plastifiant dibutil ftalat asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale policlorurii de vinil: 1 — alungire elastică; 2 — rezistenţa la rupere.

Prezenţa plastifiantului măreşte rezistenţa la temperaturi scăzute a polimerului; temperatura de fragilitate creşte. Temperatura de curgere a polimerului scade.

La cantităţi mari de plastifiant, în general peste 60%, distanţa dintre catene creşte foarte mult, astfel încît macromoleculele nu mai vin în contact. Deplasarea macromoleculelor unele faţă de altele determină curgerea plastică.

4.5.7. Proprietăţi electrice şi antistatice

Majoritatea polimerilor au *proprietăţi dielectrice* remarcabile care se menţin neschimbate într-un interval larg de temperatură (tabelul 4.8). Proprietăţile dielectrice se explică ţinînd seama de mobilitatea redusă a electronilor din legăturile covalente dintre atomii catenelor principale. Proprietăţile dielectrice sînt determinate de fenomenele de polarizare care apar la introducerea polimerilor într-un cîmp electric. *Polarizarea este datorată orientării în cîmpul electric a dipolilor permanenţi şi temporari din polimer.* Polarizarea polimerilor nepolari presupune deplasarea sarcinilor pozitive în raport cu cele

TABELUL 4.8

Proprietăţile dielectrice ale unor materiale plastice

Denumire	*Constantă dielectrică la* 60 Hz	*Factorul de pierderi dielectrice la* 60 Hz, tg δ	*Rezistivitate electrică de volum*, Ω. cm
Copolimeracrilonitril-butadienă-stiren	2,4—4,75	0,004—0,034	10^{17}
Policaprolactamă	3,9—5,5	0,04—0,06	10^{15}
Policarbonaţi	3,1	0,0009	2.10^{16}
Policlorură de vinil rigidă	3,2—3,6	0,007—0,020	$>10^{16}$
Polietilenă de densitate mică	2,25—2,35	<0,0005	$>10^{17}$
Polipropilenă	2,4—2,6	0,0005	$6,5.10^{16}$
Polistiren	2,45—2,65	0,0001—0,0003	$>10^{17}$
Politetrafluoretilena	2,1	0,0002	$10^{17}—10^{18}$
Răşini siliconice	2,7—3	0,007—0,001	$>10^{15}$

negative, prin care molecula devine dipol indus (temporar) care se orientează în cîmpul electric. Orientarea dipolilor în cîmpul electric este uşurată de flexibilitatea catenelor.

Dacă se introduce un polimer într-un cîmp electric, de exemplu între plăcile unui condensator, la care se aplică o tensiune continuă, curentul rezultat scade în timp, după o curbă exponenţială, pînă la o valoare limită numită conductibilitate dielectrică. Scăderea rapidă a curentului este datorată polarizării materialului.

Conductibilitatea dielectrică a polimerului este datorată atît polarizării cît şi prezenţei unor impurităţi cu caracter ionic ca de exemplu resturi de iniţiator şi de monomer introduse prin sinteză, sau prezenţei umezelii.

Conductibilitatea dielectrică depinde de mobilitatea purtătorului de curent electric. Regiunile cristaline din polimer scad mobilitatea electronilor, conducţia avînd loc preferenţial în zonele amorfe.

Proprietăţile dielectrice în curent continuu sînt definite de *rezistivitatea de volum şi de suprafaţă a polimerului* şi de *constanta dielectrică.*

Rezistivitatea de volum, măsurată în $\Omega \cdot$cm este egală numeric cu rezistivitatea măsurată între electrozii care constituie feţele opuse ale unui cub cu volumul de 1 cm^3 străbătut de curent electric.

Rezistivitatea de suprafaţă, măsurată în Ω este egală numeric cu rezistivitatea între doi electrozi care formează laturile opuse ale unui pătrat cu suprafaţa de 1 cm^2 străbătut de curentul electric.

Pentru caracterizarea comportării polimerilor în curent alternativ se determină *pierderea dielectrică* tg δ datorată polarizării în cîmp electric şi conductibilităţii.

Caracterul dielectric al polimerilor determină încărcarea electrostatică de suprafaţă prin frecarea cu un alt material, care poate fi aerul ambiant.

Încărcarea electrostatică a polimerilor este apreciată din valorile rezistivităţii de volum şi de suprafaţă. Pentru materialele plastice, încărcarea electrostatică de suprafaţă este de ordinul 10^{13}—$10^{16}\Omega$ (la umiditatea relativă de 50%) faţă de 10^9—$10^{10}\Omega$ pentru hîrtie şi 10^8 Ω pentru porţelan. În cazul unei umidităţi mai reduse a aerului, încărcarea electrostatică a suprafeţei polimerilor creşte şi mai mult. În general, s-a constatat că fenomenele de încărcare electrostatică nu apar atunci cînd rezistivitatea de suprafaţă este mai mică decît $10^{10}\Omega$.

Încărcarea electrostatică de suprafaţă a polimerilor prezintă inconveniente mari. Suprafeţele încărcate electrostatic atrag sau resping materialele încărcate cu electricitate de semn contrar. De exemplu

din această cauză are loc o intensificare a depunerilor de pulberi şi de praf, care poate stînjeni funcţionarea normală a ventilatoarelor, instalaţiilor de desprăfuire etc.

Suprafeţele mari sau puternic încărcate electrostatic pot genera scîntei. Din acest motiv folosirea polimerilor cu încărcare electrostatică puternică la construirea rezervoarelor, vaselor de depozitare sau dozare şi a conductelor pentru materiale inflamabile nu este permisă datorită pericolului de incendiu şi de explozii produse prin descărcări electrice.

Problema îndepărtării electricităţii statice a polimerilor nu a fost pe deplin rezolvată. Pentru eliminarea sau reducerea încărcării electrostatice de suprafaţă a polimerilor s-au încercat mai multe metode, astfel :

— modificarea structurii polimerului, prin introducerea grupelor polare ionizate sau a grupelor higroscopice, prin copolimerizare, grefare sau reacţii ale grupelor funcţionale din polimer ;

— mărirea umidităţii relative a mediului climatic ;

— folosirea de agenţi antistatici.

Agenţii antistatici sînt compuşi cu azot (amine cu catene lungi, amide, săruri cuaternare de amoniu), acizi sulfonici şi sulfonaţi, poliglicoli, esteri fosforici şi compuşi ionizanţi.

Agenţii antistatici prezintă o acţiune temporară, semipermanentă şi permanentă. Agenţii antistatici temporari sînt soluţii de substanţe antistatizante aplicate prin imersie sau pulverizare. Agenţii antistatici semipermanenţi se aplică incorporaţi în pelicule de lac sau vopsea, prin pulverizare, imersie sau ungere. Agenţii antistatici, permanenţi se incorporează în amestecul de prelucrare în cantităţi de 0,5—1,5 părţi faţă de polimer.

Agenţii antistatici acţionează prin unul din următoarele mecanisme :

— agentul cu caracter higroscopic creează o peliculă invizibilă de umezeală la suprafaţa polimerului, care micşorează rezistivitatea de suprafaţă la valori sub $10^{10}\Omega$;

— agentul cu caracter de electrolit formează la suprafaţa polimerului o peliculă foarte subţire, continuă cu conductibilitate dielectrică suficient de mare pentru a favoriza eliminarea electricităţii statice ;

— agentul antistatic acţionează ca un lubrifiant, astfel că exsudînd la suprafaţa polimerului reduce coeficientul de frecare şi în acest fel reduce sau elimină formarea electricităţii statice.

3.5.8. Proprietăţi chimice

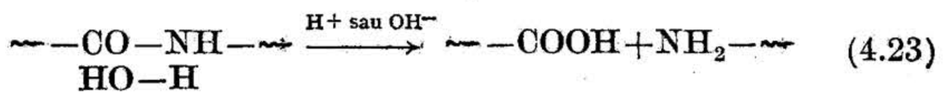
Aplicaţiile anticorosive ale materialelor plastice, întărirea compoziţiilor adezive şi a materialelor termoreactive peliculogene, vulcanizarea cauciucului se bazează pe comportarea chimică a compuşilor macromoleculari.

Rezistenţa chimică mare la diferiţi agenţi chimici şi la mediul înconjurător determină utilizarea polimerilor în construcţia şi protecţia utilajului industrial.

Rezistenţa la solvenţi este *condiţionată de structura liniară sau tridimensională*, de *gradul de polimerizare* şi de *compoziţia chimică a polimerului*. Polimerii liniari sînt solubili în diferiţi solvenţi. *Dizolvarea* lor este precedată de *gonflare*. Solventul care pătrunde în interiorul macromoleculelor atras de grupele ei polare, creează o presiune interioară „de gonflare" care distanţează catenele. Volumul polimerului creşte mult menţinîndu-şi rigiditatea structurală. Fenomenul respectiv se numeşte gonflare. Dizolvarea are loc atunci cînd presiunea de gonflare învinge energia de coeziune a compusului macromolecular. Prin dizolvare se formează o soluţie coloidală a cărei viscozitate şi presiune osmotică depinde de gradul de polimerizare. Polimerii tridimensionali sînt practic insolubili în solvenţi, în care se pot însă gonfla. Creşterea de volum la îmbibare depinde de lungimea porţiunii de catenă, cuprinsă între două puncte nodale ale reţelei tridimensionale. Presiunea de gonflare nu este suficientă pentru a rupe legăturile intermoleculare producînd dizolvarea.

Rezistenţa la solvenţi depinde şi de structura chimică a polimerului. În general macromoleculele *se dizolvă în solvenţi cu structură asemănătoare verigii elementare*. De exemplu alcoolul polivinilic care conţine grupe hidroxil se dizolvă în apă, iar polistirenul se dizolvă în benzen.

Rezistenţa chimică a polimerilor la diferiţi agenţi chimici şi la agenţi atmosferici depinde în primul rînd de structura chimică. De exemplu, polimerii cu heterocatenă sînt atacaţi de preferinţă la heteroatom, în condiţii bine precizate. Poliamidele în prezenţa catalitică a urmelor de acid sau de bază se hidrolizează prin desfacerea legăturii amidice :



(4.23)

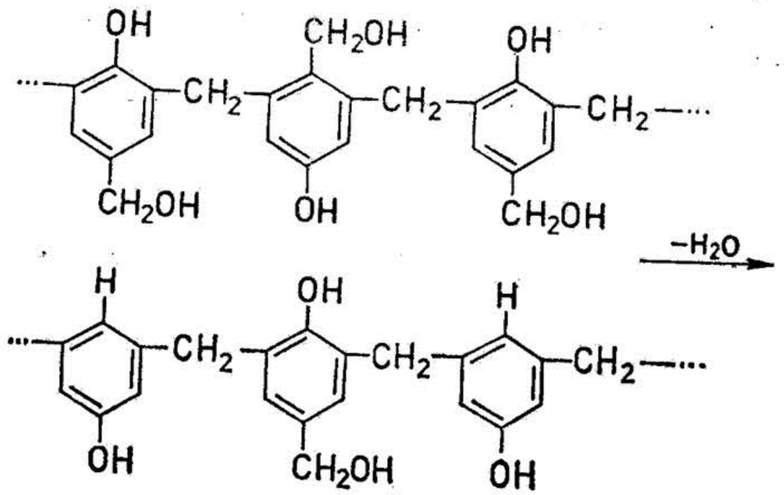
În general *nu există materiale plastice care să reziste la toţi agenţii chimici*. Fiecare tip de polimer rezistă în anumite condiţii de temperatură, concentraţie şi presiune la anumiţi agenţi chimici (anexa 4). O rezistenţă chimică excepţională prezintă *politetrafluoretilena*. Aceasta *rezistă la toţi agenţii chimici*, în limita temperaturilor de utilizare, cu excepţia metalelor alcaline topite, fluorului şi a unor compuşi fluoruraţi reactivi, la temperaturi înalte.

Reacţiile de reticulare intervin în numeroase procese tehnice ca vulcanizarea cauciucului, întărirea răşinilor termoreactive de turnare, întărirea compoziţiilor adezive. *Reticularea* reprezintă *procesul de întreţesere a catenelor liniare, prin unire cu punţi scurte transversale, prin care rezultă structuri spaţiale tridimensionale*. Reticularea se realizează prin metode fizico-chimice.

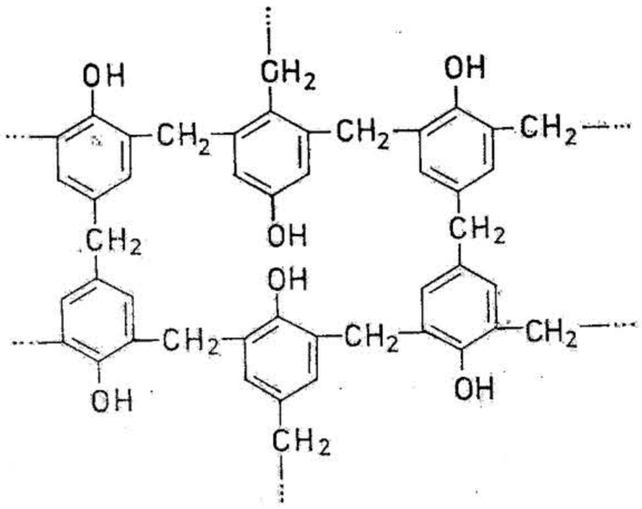
Reticularea fizică se efectuează la cald sau la temperatura obişnuită, prin iradiere cu raze X, raze gamma, cu electroni rapizi sau cu neutroni. Metoda se aplică numai la polimerii care nu se degradează prin iradiere. Reticularea prin această metodă se aplică la polietilenă, policlorură de vinil, polistiren, poliacrilaţi, la polimetilsiloxan. Metoda fizică este scumpă şi se aplică numai pe produsul finit subţire. Mecanismul reticulării fizice este radicalic.

Reticularea chimică decurge prin reacţii chimice ale grupelor reactive din catenele macromoleculare învecinate. *Reacţiile chimice de reticulare sînt reacţii de condensare, de adiţie la dubla legătură, de polimerizare* etc. Pentru exemplificare s-au ales următoarele reacţii :

— Trecerea rezolului în rezită are loc prin reticulare chimică care decurge prin condensarea grupelor funcţionale din catenele vecine :

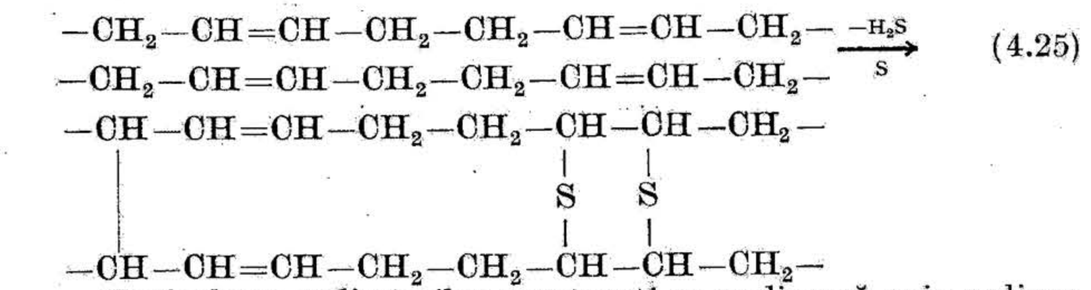


Rezol



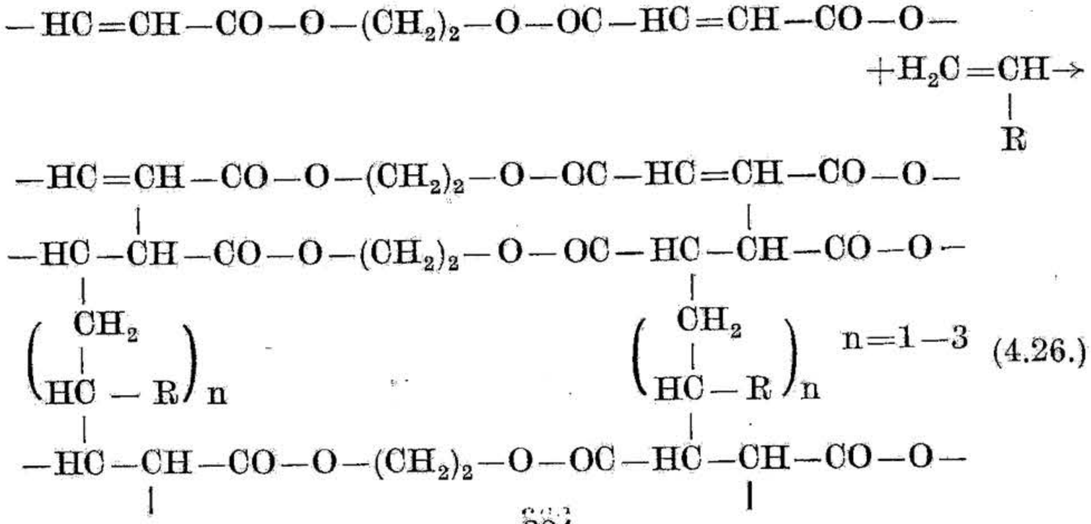
Rezită (4.24)

— Reticularea cauciucului sintetic carbocatenar are loc fie prin adiția sulfului la dublele legături din catenă cu formare de punți de sulf, fie prin eliminarea hidrogenului sulfurat între catene, cu formare de punți C — C. Procesul respectiv se numește vulcanizare :



(4.25)

— Reticularea poliesterilor nesaturați se realizează prin polimerizarea sau copolimerizarea cu monomeri vinilici a dublelor legături, în prezență de inițiatori radicalici :

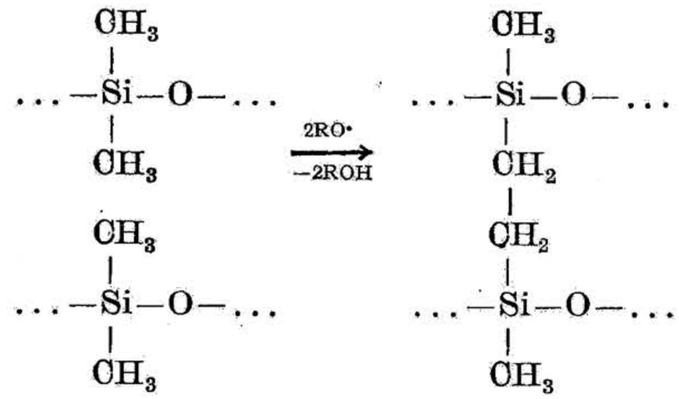


(4.26.)

Conținutul de duble legături în polimerul reticulat depinde de temperatura de reacție. Prezența unui conținut mic de duble legături conferă produsului reticulat o anumită flexibilitate.

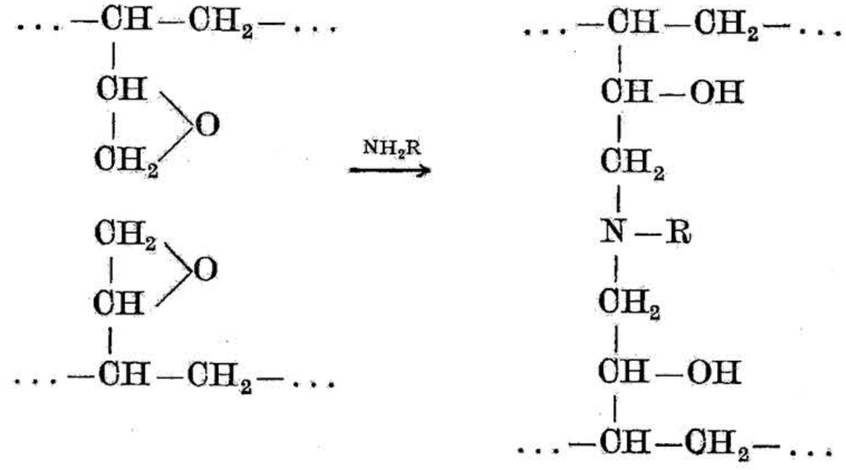
Reticularea poliesterilor polimerizabili stă la baza întăririi peliculelor de lac, a rășinilor de turnare și ale rășinilor pentru armare cu fibre de sticlă.

— Reticularea prin acțiunea peroxizilor asupra polimetilsiloxanilor stă la baza vulcanizării cauciucului siliconic. Radicalii formați prin descompunerea peroxidului extrag atomii de hidrogen de la grupele metilice :



(4.27)

— Reticularea prin deschiderea ciclului sub acțiunea substanțelor care conțin atomi de hidrogen activi, ca de exemplu amine stă la baza întăririi rășinilor epoxidice de turnare, la formarea peliculelor de lac epoxidic și la lipirea cu adezivi epoxidici :



(4.28)

Prin reticulare se îmbunătățesc unele proprietăți fizico-mecanice ale polimerului ca rezistența termică, rezistența la fisurare, rezistența la solvenți.

4.5.9. Degradarea polimerilor

Polimerii se degradează în timp datorită unor cauze interne (evoluţia tensiunilor interne) şi *externe* (temperatură, solicitări mecanice, agenţi chimici, radiaţii, microorganisme). Aceşti factori pot acţiona separat sau simultan. Efectul proceselor de destrucţie a polimerilor poartă numele de *îmbătrînire* şi este însoţit de modificarea culorii, aspectului general, de scăderea indicilor fizico-mecanici, de înrăutăţirea proprietăţilor termice, electrice, optice şi de apariţia fisurilor.

Degradarea poate interveni în cursul prelucrării manifestîndu-se intens, dar într-o perioadă relativ scurtă de timp, sau în cursul depozitării, transportului şi exploatării pieselor finite, cînd decurge treptat. Polimerii se comportă foarte diferit la acţiunea factorilor destructivi. Această diferenţiere se datorează dependenţei proceselor de degradare de compoziţia chimică, de microstructură, de energia de legătură şi de masa moleculară a polimerului.

Pătrunderea maselor plastice în construcţia de utilaj chimic, exploatat în condiţii variate de degradare ridică problema stabilirii metodelor de întîrziere şi de reducere a procesului de îmbătrînire. Printre soluţiile găsite, metoda cea mai eficientă constă în stabilizarea polimerilor cu anumite substanţe aditive incorporate în polimer în timpul sintezei sau prelucrării.

Degradarea chimică şi oxidativă. *Degradarea chimică* decurge *sub acţiunea agenţilor chimici.* Ea are *caracter selectiv,* depinzînd de reactivitatea unităţilor structurale la atacul unei anumite substanţe chimice.

De exemplu, polimerii care conţin heteroatomi în catena principală suferă reacţii de hidroliză, alcooliză, acidoliză, care conduc la scindarea catenei macromoleculare.

Degradarea oxidativă deşi intră în categoria proceselor chimice de scindare are un *caracter mai puţin selectiv.* Ea este caracteristică atît pentru polimerii carbocatenari în special cu duble legături în catenă cît şi pentru polimerii heterocatenari (care conţin diferite elemente chimice în catena principală). Degradarea oxidativă a polimerilor decurge sub acţiunea oxigenului atmosferic şi a agenţilor oxidanţi.

Reacţiile de autooxidare ale unui polimer sub acţiunea oxigenului pot fi reprezentate schematic astfel:

iniţierea: atacul oxigenului asupra polimerului:

$$RH + O_2 \rightarrow R^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \qquad (4.29)$$

$$RH + O_2 \rightarrow ROOH \qquad (4.30)$$

— descompunerea hidroperoxizilor

$$2\ ROOH \rightarrow RO^{\cdot} + RO_2^{\cdot} + H_2O \qquad (4.31)$$

$$R{-}O{-}O{-}H \rightarrow RO^{\cdot} + {}^{\cdot}OH \qquad (4.32)$$

propagarea:

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot} \qquad (4.33)$$

$$RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow ROOH + R^{\cdot} \qquad (4.34)$$

$$RO^{\cdot} + RH \rightarrow ROH + R^{\cdot} \qquad (4.35)$$

$$HO^{\cdot} + RH \rightarrow H_2O + R^{\cdot} \qquad (4.36)$$

terminarea:

efect de perete sau recombinarea radicalilor liberi:

$$\left.\begin{array}{l} 2R^{\cdot} \rightarrow \\ 2RO_2^{\cdot} \rightarrow \\ R^{\cdot} + HO^{\cdot} \rightarrow \\ R^{\cdot} + RO^{\cdot} \rightarrow \end{array}\right\} \text{produşi inactivi} \qquad (4.37)$$

S-a notat cu RH polimerul şi cu $RO_2^{\cdot}$ radicalul peroxid.

Iniţierea autooxidării poate fi deci realizată prin descompunerea autocatalitică a hidroperoxidului R—O—O—H prin mecanism monomolecular, în cazul concentraţiilor mici (ecuaţia 4.32) sau bimolecular în cazul concentraţiilor mari de hidroperoxid (ecuaţia 4.31).

Viteza procesului de autooxidare a polimerilor este influenţată de temperatură, lumină şi de prezenţa unor metale tranziţionale (Cu, Co, Ni, Mn) care catalizează descompunerea hidroperoxizilor în radicali liberi.

Degradarea oxidativă este însoţită de modificarea compoziţiei chimice prin formare de compuşi oxigenaţi, de reticulare şi de modificarea gradului de polimerizare, ceea ce determină înrăutăţirea ansamblului de proprietăţi caracteristice polimerului, colorarea produsului şi în unele cazuri degajarea unui miros neplăcut.

Procesul de degradare autooxidativă poate fi încetinit sau inhibat prin încorporarea în polimeri a antioxidanţilor AH care reacţionează cu radicalii liberi, întrerupînd ciclul reacţiilor de propagare :

$$R^{\cdot} + AH \rightarrow RH + A \qquad (4.38)$$

În alte cazuri antioxidantul are un rol preventiv descompunînd hidroperoxizii care iniţiază autooxidarea, în produşi inactivi :

$$R-O-O-H + \underset{\text{Tioeter}}{RSR'} \rightarrow ROH + \underset{\text{Sulfoxid}}{R-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-R'} \qquad (4.39)$$

Printre cei mai buni antioxidanţi se numără compuşii cu sulf, aminele, fenolii şi fosfaţii organici.

Degradarea termică. În timpul prelucrării polimerilor la temperaturi înalte şi a exploatării lor intervin procese de *distrugere termică*, manifestate prin *modificarea structurii chimice* şi însoţite de *înrăutăţirea proprietăţilor mecanice.*

Degradarea termică a polimerilor poate decurge prin mai multe mecanisme de reacţie :

— *Depolimerizarea* constă în *ruperea catenelor polimerului* sub acţiunea temperaturii, urmată de desprinderea succesivă a unităţilor structurale care refac monomerul. De exemplu depolimerizarea polistirenului decurge conform reacţiei :

$$-CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}- \rightarrow -CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}- + CH_2=\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} \qquad (4.40)$$

Conform aceluiaşi mecanism are loc depolimerizarea metacrilatului de metil şi a unor polimeri heterocatenari, ca de exemplu polioximetilena.

— *Scindarea statistică a catenelor macromoleculare* decurge prin mecanism radicalic, fără eliminare de produse secundare. Ea este însoţită de micşorarea gradului de polimerizare. De exemplu degradarea termică a polietilenei decurge conform reacţiei :

$$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2- \rightarrow -CH_2-CH_3 + CH_2=CH- \qquad (4.41)$$

— *Degradarea termică* a polimerilor poate decurge în unele cazuri *prin separarea unor produse mic moleculare, fără ruperea catenelor principale.* De exemplu degradarea policlorurii de vinil sub acţiunea căldurii decurge conform reacţiilor :

$$-\underset{\underset{H}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-\underset{\underset{H}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-\underset{\underset{H}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}- \xrightarrow{-HCl} -CH=CH-\underset{\underset{H}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-$$

$$-\underset{\underset{H}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}- \xrightarrow{-HCl} -CH=CH-CH=CH-\underset{\underset{H}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}- \qquad (4.42)$$

Dehidroclorurarea este autocatalizată de acidul clorhidric degajat. Ea este însoţită de formarea structurilor polienice. Viteza reacţiei de degradare este mărită în prezenţa oxigenului care formează peroxizi pe secvenţele polienice, care iniţiază un proces de autooxidare.

Degradarea termică a polimerilor poate fi *încetinită* sau evitată prin *încorporarea în polimeri a stabilizatorilor termici.* În cazul policlorurii de vinil, stabilizarea termică are în vedere dehidroclorurarea şi autooxidarea. Astfel, unii stabilizatori acţionează prin fixarea acidului clorhidric degajat. Din această categorie fac parte sărurile metalice de plumb, bariu, magneziu, derivaţii organostanici şi compuşii epoxidici. Acţunea lor se bazează pe reacţiile :

$$(RCOO)_2Pb + 2\ HCl \rightarrow PbCl_2 + 2\ RCOOH \qquad (4.43)$$

Sare de plumb

$$R_2Sn\begin{matrix}X\\X\end{matrix} + 2\ HCl \rightarrow R_2Sn\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 2\ HX \qquad (4.44)$$

Compus organo stanic

în care : X este substituent cu sulf ; R — radical alchidic.

$$-CH-CH- + HCl \rightarrow -\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}- \qquad (4.45)$$

Compus epoxidic

O altă categorie de substanțe acționează asupra reacției de autooxidare, blocînd formarea peroxizilor în timpul degradării și inhibînd reacțiile de propagare ale procesului de autooxidare. Un asemenea rol joacă și unii compuși organostanici.

Degradarea fotochimică. În timpul exploatării majoritatea polimerilor se degradează treptat prin expunere prelungită la acțiunea razelor solare. *Prin absorbția radiațiilor din domeniul vizibil și ultraviolet se declanșează reacții fotochimice de formare a radicalilor liberi*, prin ruperea legăturilor dintre atomi precum și de ciclizare și regrupare intermoleculară. În prezența oxigenului au loc procese de fotooxidare prin intermediul hidroperoxizilor și peroxizilor.

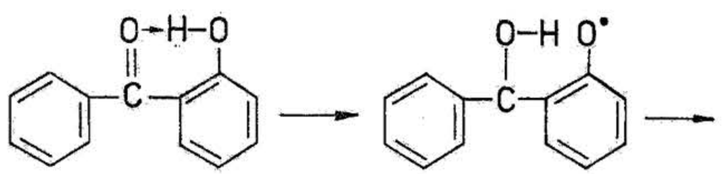
În general polimerii absorb radiațiile cu lungimi de undă cuprinse între 280—400 nm. Deși legăturile chimice din polimeri sînt relativ stabile la acțiunea radiațiilor ultraviolete, totuși prezența unor grupări cromofore în structura macromoleculelor și resturile de catalizatori grăbesc procesul de fotodegradare.

Combaterea acțiunii distrugătoare a radiațiilor solare se realizează prin stabilizarea fotochimică a polimerilor, prin diferite modalități:

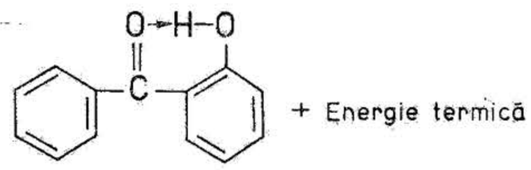
— *prevenirea acțiunii luminoase* asupra polimerului se realizează prin reflectarea radiațiilor solare de către pigmenții metalici și negrul de fum incorporați în polimer. În felul acesta este împiedicată pătrunderea radiațiilor în interiorul materialului plastic;

— *absorbția selectivă a radiațiilor ultraviolete* de unii compuși organici incorporați în polimer reprezintă o metodă eficace de protecție.

De exemplu hidroxibenzofenona absoarbe energia luminoasă transformînd-o în energie termică:



Hidroxibenzofenona



+ Energie termică (4.46)

Alegerea absorbantului în ultraviolet ține seama de banda de absorbție a radiațiilor, cea mai eficace, care trebuie să corespundă zonei de degradare la care polimerul este cel mai sensibil.

Degradarea mecanochimică este caracteristică proceselor de prelucrare, cînd apar *forțe mari de forfecare* care produc ruperea macromoleculelor. Destrucția apare și în timpul exploatării utilajelor industriale, supuse solicitărilor mecanice continue și alternante. Datorită tensiunilor interne care apar prin localizarea energiei mecanice pe anumite porțiuni ale catenelor principale poate avea loc scindarea homolitică a legăturilor chimice mai slabe. Macroradicalii formați inițiază un proces radicalic, complex, care determină distrugerea polimerului și apariția structurilor reticulate. În prezența oxigenului se dezvoltă un proces simultan de oxidare la care participă radicalii liberi formați prin ruperea macromoleculei sub acțiunea solicitărilor mecanice.

S-a constatat că acțiunea solicitărilor mecanice alternante este mai periculoasă decît a celor continue. Rezistența la oboseală a polimerilor sub acțiunea solicitărilor ciclice depinde de frecvența și de viteza de aplicare a solicitărilor și de energia de coeziune a polimerului.

Degradarea mecanochimică modifică structura chimică și gradul de polimerizare, înrăutățește rezistența termică și mecanică a polimerului și în unele cazuri determină fisurarea.

Degradarea prin acțiunea microorganismelor. Majoritatea polimerilor în stare pură, rezistă la acțiunea microorganismelor, nepermițînd proliferarea lor.

Prin adăugarea de produse auxiliare ca stabilizatori, plastifianți, coloranți rezistența polimerilor la acțiunea bacteriilor și fungilor scade. Acțiunea microorganismelor crește în condiții de umiditate și temperaturi ridicate. *Degradarea sub acțiunea microorganismelor* se manifestă prin *apariția unei culori parazitare*, a unui *miros neplăcut*, prin *înrăutățirea proprietăților fizico-mecanice*.

Pentru a preveni atacul microorganismelor asupra polimerilor se folosesc agenți bacteriostatici și fungistatici. O eficacitate înaltă prezintă compușii organo-mercurici, mercaptanii și compușii cuaternari de amoniu. Dificultatea folosirii este legată de toxicitatea lor. Pe acest considerent se recomandă utilizarea compușilor organostanici mai puțin nocivi.

4.6. Aplicațiile materialelor organice în construcția utilajului chimic

4.6.1. Materiale peliculogene

La fabricarea lacurilor și vopselelor se folosesc *materiale peliculogene* (capabile să formeze pelicule) ca de exemplu uleiuri sicative, rășini naturale și sintetice, compuși bituminoși, unii derivați ai cauciucului natural și elastomeri clorurați. Dintre compușii macromoleculari sintetici se folosesc : rășini alchidice, fenolice, siliconice, poliesterice nesaturate, epoxidice și numeroși polimeri vinilici. Principalele tipuri de materiale peliculogene românești sînt prezentate în tabelul 4.9.

Dintre compușii macromoleculari sintetici se folosesc : rășini alchidice, fenolice, siliconice, poliesterice nesaturate, epoxidice, și numeroși polimeri vinilici.

Lacurile sînt *soluții de materiale peliculogene în solvenți organici volatili* (benzen, alcooli inferiori, acetat de etil sau amil, hidrocarburi clorurate). Deseori în soluție se mai introduc diferite adaosuri, ca inhibitori de coroziune sau plastifianți. Dizolvarea materialului peliculogen se realizează la temperaturi mult mai scăzute decît temperatura de fierbere a solventului.

Vopselele se prepară prin *dispersarea pigmenților în soluția sau emulsia de material peliculogen* sau direct în materialul peliculogen, cînd acesta este lichid. *Pigmenții* sînt pulberi albe sau colorate, insolubile în materialul peliculogen. Se utilizează : *pigmenți metalici* (pulbere de aluminiu sau pulbere de plumb, deseori cu adaos de stibiu care mărește rezistența la oxidarea superficială), *pigmenți anorganici naturali* (barită, $BaSO_4$) și *sintetici* (oxid de zinc, ZnO ; miniu de plumb Pb_3O_4) precum și *pigmenți organici* (compuși cu grupe cromofore).

Pentru ușurarea dispersării pigmenților se folosesc unele adaosuri care împiedică fenomenul de floculare și separare, datorite incompatibilității pigmenților cu materialul peliculogen.

Pigmentul asigură peliculei culoare și opacitate. Deseori el conferă unele însușiri speciale ca rezistența la temperaturi mari rezistență la radiații ultraviolete și duritate. De exemplu, prin alegerea corespunzătoare a pigmenților se obțin *vopsele siliconice termorezistente*. Pelicula de vopsea rezistă la temperaturi pînă la 400°C în cazul folosirii ca pigment al bioxidului de titan și la temperaturi pînă la 500—600°C, în cazul utilizării pigmenților metalici mai ales de aluminiu sau fier și a pulberilor de grafit.

TABELUL 4.9

Materiale peliculogene românești folosite la prepararea lacurilor și vopselelor

Tip	*Material peliculogen*	*Denumire*	*Observații*
Rășini naturale	Colofoniu, rășină secretată de arbori coniferi	Lac de colofoniu esterificat Romfen, lac de colofoniu modificat cu rășini fenolice	Colofoniul simplu nu se folosește la prepararea lacurilor datorită lipiciozității, friabilității și rezistenței la colorare a peliculelor
Derivați celulozici	Nitrat de celuloză $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$	Lac tip C_3 ; C_{16} Email pigmentat tip C_7	Lac inflamabil ; se impun măsuri speciale de protecția muncii
Rășini sintetice	Rășini alchidice de tipul poliesterilor anhidridei ftalice cu glicerina	Romalkid	Rășina modificată cu ulei sicativ, nesicativ sau semisicativ : cu ulei de in (Romalkid *I* 78), cu ulei de soia (Romalkid *S* 66), cu ulei de cocos (Romalkid *K* 32)
	Rășini fenolice de tip rezolic	Rompen *B*	Lac fenolic dizolvat în ulei
	Rășini epoxidice	Romepox *RD* 4	Rășini epoxidice modificate cu ulei de ricin deshidratat, pentru vopsire rezistentă în climat tropical
	Rășini poliuretanice	Romacril *TRHI*	Folosite pentru modificarea lacurilor acrilice, în scopul îmbunătățirii reticulării
	Rășini melaminice	Melarom	Email cu uscare la cuptor, rezistent la temperaturi pînă la 250°C
	Rășini ureice	Urezit 301	Peliculă lucioasă și dură
	Poliacetat de vinil	Aracet *S*	Vopsea aderentă la metal
	Perclorvinil (policlorură de vinil clorurată)	Perclorvinil	Vopsea anticorozivă cu aderență mare la metal

Formarea peliculei de lac sau vopsea la rece sau la cald se realizează prin evaporarea solventului, sau prin reacţii chimice. De exemplu prin evaporarea solventului se formează peliculele de derivaţi celulozici sau de răşini acrilice.

Formarea peliculei prin reacţii chimice decurge cu formarea unei structuri tridimensionale a materialului peliculogen prin una din următoarele modalităţi :

— Prin *reacţia de autooxidare cu oxigenul atmosferic* se întăresc peliculele pe bază de ulei sicativ sau de răşini fenolice şi alchidice, modificate cu uleiuri sicative şi semisicative. Reacţia decurge prin mecanism radicalic şi este catalizată de sărurile de cobalt, mangan sau zinc ale acizilor naftenici sau linolenici ($C_{18}H_{30}O_2$).

— *Intărirea lacurilor pe bază de polimeri care conţin duble legături decurge prin reticulare.* Dublele legături din polimer participă la reacţiile de polimerizare sau de copolimerizare cu monomeri vinilici, în prezenţă de iniţiator. Astfel de materiale fac parte din categoria lacurilor fără solvent. De exemplu poliesterul nesaturat, cu rol de material peliculogen este dizolvat într-un monomer vinilic care conţine iniţiatorul de polimerizare. Soluţia obţinută aplicată pe metal se întăreşte datorită reticulării.

— *Reticularea poate decurge prin reacţii de policondensare* la care participă grupele funcţionale libere din polimerul peliculogen. De exemplu prin încălzirea lacurilor rezolice la 100—200°C, are loc formarea rezitei cu structura tridimensională.

Intărirea lacurilor siliconice se realizează de asemenea prin *reacţii de policondensare a siliconilor liniari cu formare de punţi siloxanice* — Si — O — Si — . Reacţia este catalizată de sărurile solubile de plumb, fier, cobalt, staniu, titan, zirconiu sau de amine şi hidroxizi cuaternari de amoniu.

— *Intărirea lacurilor pe bază de materiale peliculogene care conţin grupe funcţionale reactive* se poate realiza *prin reticulare în prezenţa agenţilor de întărire.* De exemplu aminele şi amidele sînt folosite frecvent la întărirea la rece, rapidă a lacurilor epoxidice.

4.6.2. Aplicaţiile materialelor plastice la confecţionarea utilajelor

Materialele plastice combină greutatea specifică redusă cu calităţile de izolare fonică şi termică. Numeroase materiale plastice au *rezistenţă mare la tracţiune, forfecare, şoc şi duritate mare.* Spre deosebire de materialele tradiţionale ele prezintă avantajul că *profilul, culoarea şi finisarea produsului finit se obţine în timpul operaţiilor de formare.*

Aceste calităţi permit folosirea materialelor plastice în construcţia utilajelor chimice.

Apariţia materialelor plastice armate în dezvoltarea tehnico-economică contemporană permite nu numai înlocuirea materialelor tradiţionale de construcţie dar şi crearea unui sortiment larg, cu posibilităţi noi pentru proiectare. În cele ce urmează se vor trata cîteva din utilizările uzuale şi recente ale materialelor plastice în construcţia utilajului chimic.

Conductele rezistente la coroziunea apei şi agenţilor agresivi lichizi şi gazoşi, la presiuni de regim pînă la 10 at pot fi confecţionate din policlorura de vinil rigidă, din polietilenă şi polipropilenă.

Pentru presiunile de regim mai mari de 10 at se folosesc conducte şi ţevi din răşini epoxidice turnate sau din poliesteri armaţi cu fibre sau ţesături de sticlă.

Din această categorie fac parte şi tuburile construite din materialul românesc ROPAFS, pe bază de poliester nesaturat cu umplutură minerală (cuarţ de diferite granulaţii) şi armat cu fibre de sticlă şi fibre sintetice. Utilizarea tuburilor ROPAFS este recomandată în toate cazurile în care se cere soluţionarea agresivităţii chimice interne şi a mediului exterior şi o etanşeitate perfectă în timp. Rigiditatea mare combinată cu flexibilitatea permite acestui material să preia deformaţii mari, astfel încît să nu se atingă valorile critice ale solicitărilor mecanice care duc la fisurare.

Folosirea materialelor plastice armate este avantajoasă şi pentru canalele de evacuare ale gazelor agresive, unde există pericolul de aprindere a amestecului gazos-aer. Aceste materiale se fisurează la temperaturi şi presiuni mai mici decît cele care corespund combustiei, evitîndu-se astfel explozia.

Politetrafluoretilena (teflonul) ocupă un loc important în construţia conductelor. Ele sînt superioare conductelor metalice prin rezistenţa la coroziune în aproape majoritatea mediilor agresive şi prin durata mare de funcţionare. Ele sînt competitive cu conductele ceramice datorită elasticităţii şi rezistenţei mult mai bune. Dificultăţile de execuţie ale conductelor impune însă limitarea lungimii lor. Datorită costului ridicat folosirea conductelor de teflon este actual recomandată la trasee mai reduse şi numai acolo unde condiţiile de exploatare o cer.

Recipientele confecţionate din materiale plastice armate cu fibre şi ţesături de sticlă sînt competitive cu recipientele metalice cauciucate şi cu cele construite din oţeluri inoxidabile. Finisarea şi întreţinerea lor este mult simplificată în comparaţie cu recipientele metalice.

Utilizarea lor prezintă însă unele limite legate de încărcarea electrostatică mare, care poate duce la incendii, în cazurile în care nu s-au luat măsurile corespunzătoare de antistatizare. Un alt dezavantaj, sensibilitatea la atacul microorganismelor impune precauţii legate de aditivarea cu agenţi bacteriostatici.

Confecţionarea rezervoarelor subterane ridică probleme speciale, datorate atacului chimic intern şi extern şi solicitărilor mecanice superioare. Ele necesită o finisare exterioară cu poliesteri întăriţi cu ţesături de armare speciale, care micşorează pericolul de fisurare.

Reactoarele chimice pot fi construite din răşini fenolformaldehidice cu umplutură de azbest sau de grafit, din policlorură de vinil clorurată, din polietilenă, polipropilenă sau poliesteri armaţi cu fibre sau ţesături de sticlă. Unele soluţii constructive propun consolidarea reactoarelor cu cercuri de oţel acoperite cu straturi protectoare de răşini stratificate.

Piesele de pompă sînt confecţionate din materiale plastice cu stabilitate chimică superioară. În acest scop se folosesc răşini fenolformaldehidice stratificate cu ţesături textile sau de azbest, răşini fenolformaldehidice cu umplutură de grafit sau azbest, răşini epoxidice de turnare, polietilene de densitate mare şi teflon. De exemplu pompele centrifuge cu piese confecţionate din polietilenă rezistă la agenţii alcalini de orice concentraţie. Pompele cu corpul confecţionat din politetrafluoretilenă şi cu membranele elastice din elastomer fluorurat sau cloroprenic rezistă la coroziune în condiţii de temperaturi înalte, la aproape toate mediile agresive.

4.6.3. Cauciuc natural şi sintetic

Cauciucul este materia primă esenţială pentru dezvoltarea economiei naţionale. Cererile mari de cauciuc au depăşit cu mult producţia cauciucului natural, stimulînd fabricarea *elastomerilor sintetici*, într-un sort variat, care răspunde cerinţelor impuse de tehnologiile contemporane.

În tabelul 4.10 sînt prezentate caracteristicile fizico-mecanice ale principalelor tipuri de elastomeri sintetici, în comparaţie cu cauciucul natural. Majoritatea elastomerilor prezentaţi în tabel sînt fabricaţi în ţară. Stabilitatea chimică a elastomerilor este indicată în anexa 5.

Cauciucul natural se obţine prin coagularea sau precipitarea latexului provenit din diferite specii de plante din ţările tropicale şi

TABELUL 4.10

Proprietăţi mecanice ale vulcanizatelor pe bază de elastomeri

Tip de cauciuc	*Rezistenţa la rupere*, kgf/cm²	*Modulul la* 300 %, kgf/cm²	*Alungire la rupere*, %	*Duritate* Schore, °Sh
Natural	330	29	740	36
Poliizoprenic[1]	290	10	1200	—
Stirenic[2]	262	148	430	67
Nitrilic	220[5]	160	390	69
Butilic[3]	130	26[6]	260—540	58—70
Policloroprenic	190[5]	85	680	62
Fluorurat[4]	230	35[6]	320	68
Metilvinilsiliconic	75	—	300	60

1 — obţinut cu catalizator stereospecific butil-litiu ; *2* — obţinut în emulsie la rece şarjat cu negru de fum ; *3* — grad de nesaturare 1,5 % mol ; *4* — copolimeri cu fluorură de viniliden şarjat cu negru de fum ; *5* — rezistenţa la tracţiune ; *6* — alungire la 100 %.

ecuatoriale din Asia, Africa, America de Sud, în special din arborele Hevea Braziliensis. Coagularea cauciucului se realizează catalitic, prin răcirea la temperaturi sub —15°C sau electrolitic. Prin prelucrarea produsului coagulat se obţin foile afumate şi crepul.

Cauciucul natural este un compus macromolecular, în care unitatea structurală este izoprenul şi care are masa moleculară medie de $2 \cdot 10^5 — 3 \cdot 10^5$.

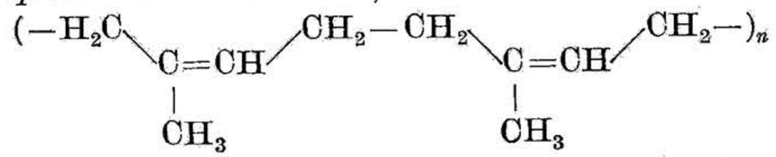
Concurenţa puternică dintre cauciucul natural şi cauciucul sintetic a impus atît ameliorarea tehnicii de recoltare, cît şi modificarea proprietăţilor prin folosire de ingrediente şi prin reacţii chimice de clorurare, oxidare parţială şi ciclizare. Clorcauciucul natural cu un conţinut de aproximativ 68% clor este foarte rezistent la acţiunea luminii şi flăcării şi un bun izolator termic. Datorită rezistenţei chimice remarcabile se utilizează la fabricarea lacurilor şi vopselelor şi la acoperirea suprafeţelor care necesită rezistenţă la coroziune şi foc.

Cauciucul parţial oxidat este foarte rezistent la agenţii chimici şi la îmbătrînire. Cauciucul ciclizat, datorită rezistenţei chimice şi

aderenței bune la metal se folosește la fabricarea lacurilor și la acoperiri protectoare aplicate prin cauciucare.

Elastomerii sintetici concurează pe piața mondială cu cauciucul natural, datorită unor proprietăți fizico-chimice și tehnologice bune. În continuare se vor prezenta particularitățile fizico-chimice ale principalelor tipuri de elastomeri sinetici.

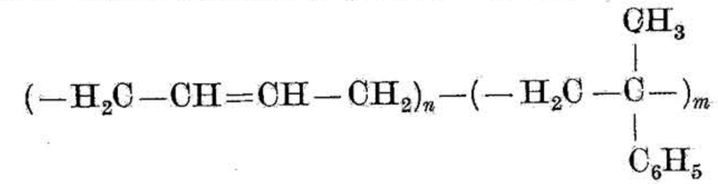
Poliizoprenul sintetic 1.4 *cis*,



prezintă unele proprietăți asemănătoare cu cauciucul natural pe care îl poate înlocui într-o măsură mult mai mare decît ceilalți elastomeri sintetici. În comparație cu cauciucul natural, el prezintă o rezistență mai slabă la abraziune, dar o comportare mai bună la solicitările ciclice de compresiune.

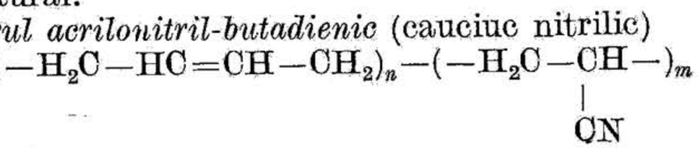
Polibutadiena $(-H_2C-HC=CH-CH_2-)_n$ s-a obținut în sorturi cu structuri și calități diferite. Polibutadiena stereoregulată prezintă o mare rezistență la abraziune, care însă se reduce cu scăderea conținutului de unități cis 1.4 precum și o flexibilitate bună la temperaturile foarte joase, la care majoritatea elastomerilor devin casanți.

Copolimerul stiren-butadienă (cauciuc stirenic)



este cel mai utilizat în industria de prelucrare. El este superior cauciucului natural prin rezistența la uzură, comportarea la degradarea termo-oxidativă și prin absorbția mică de apă, dar este inferior din punct de vedere al proprietăților elastice, aderenței la metal și stabilității la temperaturi joase. Cauciucul stiren-butadienic este compatibil cu celelalte tipuri de cauciuc sintetic de uz general și cu cauciucul natural.

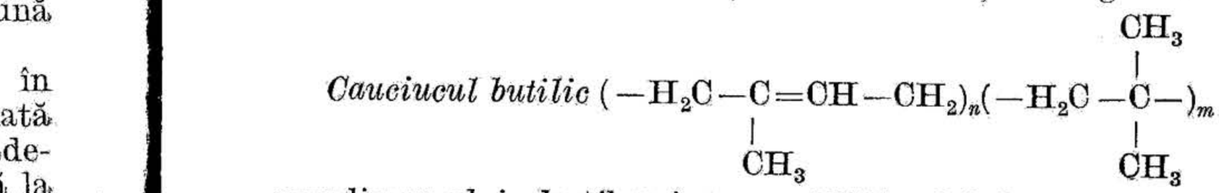
Copolimerul acrilonitril-butadienic (cauciuc nitrilic)



se utilizează la obținerea unor produse cu rezistență superioară la uleiuri, benzine și alți solvenți organici și cu permeabilitate redusă

pentru gaze. Rezistența la uzură este cu 30—45% mai mare decît a elastomerilor sintetici. Stabilitatea termică este superioară cauciucului natural și celorlalți elastomeri sintetici (policloropren, cauciuc butil, cauciuc stirenic, cauciuc butadienic), dar este inferioară cauciucului siliconic și cauciucului fluorurat. Are aderența scăzută, care îngreunează asamblarea elementelor în fază de confecție.

Poliizobutilena cu masa moleculară de 200 000 se prezintă sub formă cauciucoasă, care mai are tendință de curgere. Se folosește sub formă de foi și ca material de protecție anticorosivă, datorită rezistenței mari la atacul substanțelor chimice. Este sensibilă însă la acțiunea solvenților aromatici și a oxigenului.

Cauciucul butilic  este un copolimer al izobutilenei cu cantități mici de monomer dienic, în general izopren. Cauciucul butilic s-a obținut din necesitatea transformării poliizobutilenei într-un elastomer vulcanizabil. Caracterul nesaturat redus (dat de numărul mic de dubl. legături) îi conferă rezistență la agenții chimici, la produsele petroliere, ozon, aer și abur. Prezintă impermeabilitate redusă la medii puternic agresive.

Cauciucul butilic își menține flexibilitatea pînă la —73°C. Inconvenientul principal al cauciucului butilic constă în elasticitatea redusă la temperatura obișnuită.

Datorită stabilității chimice bune se utilizează la confecționarea rezervoarelor și la căptușirea pompelor care vehiculează medii puternic agresive. Se mai folosește ca material amortizor de vibrații.

Policloroprenul se caracterizează prin rezistență la acțiunea de lungă durată a agenților atmosferici, acizilor minerali și organici, a produselor petroliere și ozonului, mult superioară cauciucului natural și prin rezistență la îmbătrînire. O caracteristică a cauciucului cloroprenic este rezistența la foc.

Poliuretanii (anexa 6) deși recent introduși în industrie au aplicații importante, datorită unor proprietăți remarcabile ca rezistența mare

la frecare şi la rupere şi duritate mare. Modulul de elasticitate al cauciucului uretanic are valori superioare celorlalte tipuri de elastomeri. Se remarcă rezistenţa mare la diferiţi agenţi chimici ca ozon, oxigen, produse petroliere, solvenţi organici.

Poliorganosiloxanii (cauciuc siliconic) $(-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{Si}}-O-)_n$; R : CH_3, $-C_6H_5$—$C_3H_4F_3$) sînt compuşi macromoleculari liniari în care atomii de siliciu sînt legaţi prin punţi de oxigen. Masa moleculară medie a cauciucului siliconic este de aproximativ 300 000. Una din cele mai reprezentative proprietăţi a cauciucului siliconic este rezistenţa la căldura uscată (în absenţa vaporilor de apă). Pe perioade scurte de timp el poate rezista pînă la temperatura de 315°C fără o modificare esenţială a proprietăţilor fizico-mecanice. Pe perioade lungi de timp rezistă la temperaturi ce depăşesc 200°C, spre deosebire de cauciucurile organice vulcanizate, care rezistă în cele mai favorabile cazuri pînă la 120—140°C. Figura 4.16 prezintă modificarea unor proprietăţi mecanice ale vulcanizatelor de cauciuc siliconic la temperatura de 200°C.

Cauciucul siliconic îşi menţine flexibilitatea pînă la —100°C. Această calitate tipic siliconică poate fi dobîndită de alţi elastomeri numai prin adaos de plastifiant. În figura 4.17 se prezintă temperaturile limită de utilizare ale cauciucului siliconic în comparaţie cu elastomerii uzuali.

Cauciucul siliconic este rezistent la acţiunea oxigenului şi ozonului şi la abur de joasă presiune de 3 at. Prezintă dezavantajul că se gonflează în produse petroliere şi în solvenţi organici şi are o permeabilitate mare la gaze.

Cauciucurile fluorurate sînt copolimeri ai fluorurii de viniliden cu hidrocarburi total halogenate ca de exemplu hexafluor-propilenă $(-H_2C-\overset{\overset{F}{|}}{\underset{\underset{F}{|}}{C}}-)_n(-\overset{\overset{F}{|}}{\underset{\underset{F}{|}}{C}}-\overset{\overset{F}{|}}{\underset{\underset{F}{|}}{C}}-\overset{\overset{F}{|}}{\underset{\underset{F}{|}}{C}}-)_m$. Ele se caracterizează prin rezistenţa foarte mare la solvenţi, acizi, baze, la agenţi atmosferici, agenţi oxidanţi, gaze industriale. Sînt impermeabile pentru aer, bioxid de carbon, oxigen şi azot la diferite temperaturi. Sînt stabile termic pînă la temperaturi de 300°C.

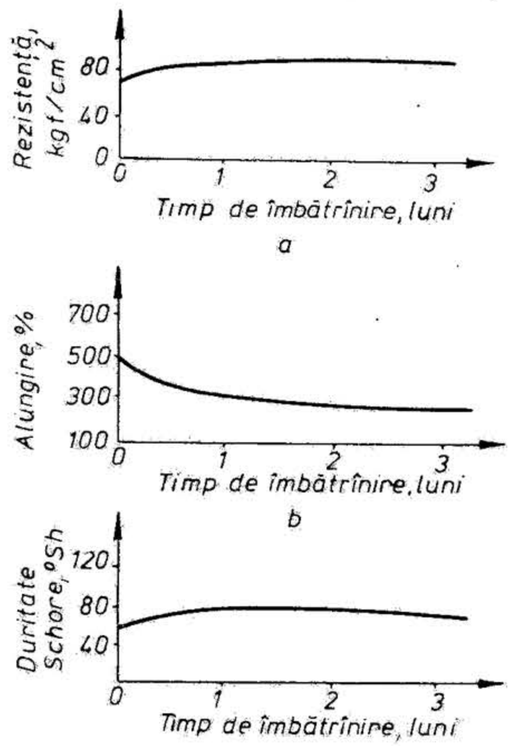


Fig. 4.16. **Modificarea proprietăţilor mecanice ale elastomerilor siliconici supuşi încălzirii în aer cald la 200°C:**
a—rezistenţa ; *b* — alungirea ; *c* —duritatea; *d*—elasticitate la şoc.

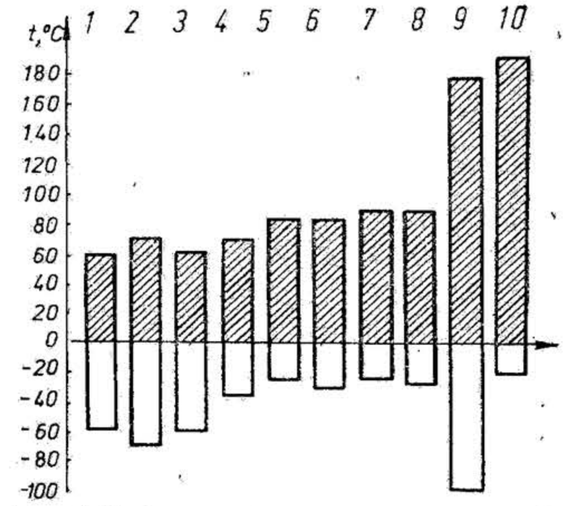


Fig. 4.17. **Intervalul temperaturii de utilizare a elastomerilor :**
1—cauciuc natural ; *2*—butadienic ; *3* — izoprenic ; *4* — stirenic ; *5* — nitrilic; *6* — cloroprenic; *7* — butilic ; *8* — uretanic ; *9* — siliconic ; *10*—fluorurat.

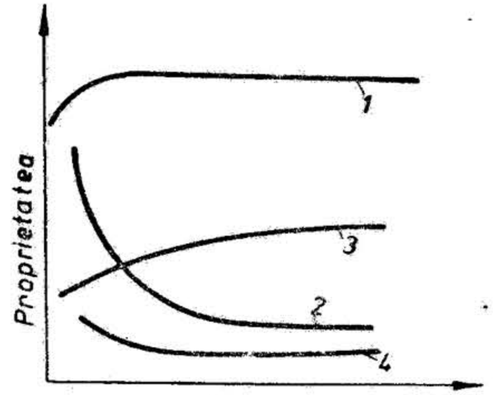


Fig. 4.18. **Modificarea proprietăţilor unei compoziţii de cauciuc stirenic în funcţie de durata vulcanizării:**
1—rezistenţa la tracţiune ; *2* —alungire relativă ; *3*— modulul de elasticitate ; *4*—deformarea remanentă.

Proprietăţile cauciucului natural şi sintetic pot fi îmbunătăţite prin vulcanizare. Aceasta constă în introducerea punţilor de reticulare între macromoleculele elastomerului. Vulcanizarea influenţează sensibil modulul de elasticitate, *alungirea relativă*, *alungirea remanentă*, *stabilitatea la gonflare* (fig. 4.18). Ea influenţează în mai mică

16 — c. 170

măsură rezistența la tracțiune, rezistența la abraziune, fragilitatea la temperatură scăzută și permeabilitatea la gaze. La majoritatea cauciucurilor organice agentul de vulcanizare este sulful elementar. Procesul de reticulare decurge conform ecuației (4.25). Viteza procesului este mărită în prezența acceleratorilor de vulcanizare, care în majoritate aparțin uneia din grupele : ditiocarbamați, tiazoli, derivați de tiouree, derivați de triazine. Acceleratorii de vulcanizare determină caracterul punților de reticulare care pot fi de tipul C—S—C, C—S—S—C și C—C modificînd pe această cale proprietățile fizico-mecanice ale elastomerilor.

După conținutul de sulf introdus în elastomeri aceștia se clasifică în vulcanizate moi cu 2—4% S și vulcanizate dure (ebonita) cu 30—50% S. Ebonita se deosebește de cauciuc prin elasticitatea mult mai redusă datorită saturării complete cu sulf a dublelor legături, prin duritatea mai mare, prin permeabilitate mai redusă la gaze și prin rezistență mai mare la acțiunea oxigenului și în general la îmbătrînire.

Cauciucurile siliconice, fluorurate și poliuretanice, care nu au duble legături în catene se vulcanizează cu peroxizi, conform ecuației (4.27). Pentru vulcanizarea cauciucului policloroprenic se utilizează oxizi metalici, ca de exemplu oxidul de zinc, oxidul de magneziu.

4.6.4. Compoziții adezive

Termenul de *adeziv definește substanțele anorganice sau organice capabile să îmbine două materiale, indiferent de forma lor* (pulbere, fibre, folii, corpuri cu profile diferite) *prin fixarea pe suprafața acestora.*

Adeziunea este explicată de un număr relativ mare de ipoteze, deseori controversate, bazate pe fenomenele de adsorbție, difuzie și pe efectele electrostatice, observate în procesul lipirii.

Teoriile actuale iau în considerare *interacțiunile la interfață* (zona de contact între adeziv și materialele care urmează să fie asamblate denumite suporturi), care pot fi *de tipul legăturilor intermoleculare și legăturilor chimice.* Rolul legăturilor chimice este important în cazul compozițiilor adezive cu întărire prin reacții chimice. Forțele intermoleculare de tip van der Waals și legăturile de hidrogen permit interpretarea fenomenelor de adsorbție la substrat. În principiu se consideră că forțele de dispersie London între moleculele nepolare sînt suficiente pentru a permite o adeziune puternică,

atunci cînd se asigură un contact intim între adeziv-suport. Pentru obținerea unei lipituri optime este însă necesar ca în adeziv să se introducă unele grupe polare capabile să participe la formarea forțelor de orientare și a punților de hidrogen.

Pentru îmbinarea prin lipire se folosesc compoziții adezive lichide sau cu consistența de paste și benzi autoadezive sensibile la presare.

Întărirea adezivilor se efectuează la rece, prin evaporarea solventului și prin reacții chimice în prezența agenților de întărire și la cald, în general prin reacții chimice. Pa măsură ce adezivul se întărește și se usucă formînd o peliculă, se produce o contracție de volum care poate genera în lipitură tensiuni interne sau chiar fisuri.

Mărimea tensiunilor interne depinde de diferența dintre coeficienții de dilatare termică a adezivului și substraturilor, de grosimea și uniformitatea peliculei de adeziv, de îmbătrînirea lentă sau mai rapidă a adezivului în condițiile de exploatare.

Rezistența lipiturii este *condiționată de compoziția chimică a adezivului și de natura și starea suprafeței substratului.*

La prepararea compozițiilor adezive se folosește un sortiment larg de substanțe cu calități adezive, care în ultimul deceniu cuprinde în special derivații cauciucului natural, cauciucurile sintetice și polimerii. Pentru îmbunătățirea calității lipiturilor și comportării, la aplicare se folosesc diferite ingrediente ca plastifianți, diluanți, agenți de întărire, agenți de vulcanizare, substanțe care măresc lipiciozitatea și stabilizatori pentru prevenirea îmbătrînirii. În cele ce urmează se vor prezenta principalele tipuri de adezivi, recomandîndu-se cei preparați în țară sau cu perspective de integrare apropiată în industria de sinteză, precum și noutățile de ultima oră din acest domeniu.

Adezivii pe bază de soluții și dispersii apoase (latexuri) de cauciuc natural și sintetic au un larg domeniu de aplicare, atît în forma vulcanizabilă cît și nevulcanizabilă. La prepararea lor se folosește cauciucul natural și derivații săi, clorcauciucul, cauciucul oxidat și ciclizat și cauciucurile sintetice. În tabelul 4.11 se prezintă comparativ caracteristicile adezivilor pe bază de soluții de elastomeri. Se observă capacitatea mare de adeziune și rezistența mare a lipiturilor realizate cu adezivi pe bază de cauciuc policloroprenic. Cînd îmbinarea adezivă este utilizată în regim de temperatură înaltă, pelicula adezivă trebuie să fie vulcanizată la cald sau la temperatura obișnuită. Vulcanizarea la rece se realizează cu amestec de litargă și acceleratori aminici în prezența sulfului. Domeniul de utilizare este foarte larg cuprinzînd numeroase substraturi.

TABELUL 4.11

Caracteristicile adezivilor pe bază de soluții de elastomeri

Elastomer	*Adeziunea*	*Flexibilitatea*	*Alungirea*	*Rezistența la temperatură*	*Rezistența la oxidare*	*Rezistența la umiditate*
Cauciuc natural	*FB*	*FB*	*FB*	*M*	*M*	*B*
Cauciuc cloroprenic	*FB*	*FB*	*FB*	*FB*	*B*	*B*
Cauciuc stirenic	*M*	*M*	*M*	*M*	*M*	*FB*
Cauciuc nitrilic	*FB*	*M*	*M*	*FB*	*B*	*B*
Cauciuc butilic	*M*	*M*	*B*	*S*	*FB*	*B*
Cauciuc siliconic	*FB*	*FB*	*B*	*FB*	*FB*	*B*

FB — foarte bună; *B* — bună; *M* — satisfăcătoare; *S* — slabă.

Adezivul pe bază de cauciuc nitrilic datorită polarității ridicate a macromoleculelor au o adeziune foarte bună la materialele polare, ceea ce lărgește considerabil domeniile de utilizare.

Proprietăți remarcabile prezintă adezivii pe bază de *elastomeri* sau *rășini siliconice*. Peliculele adezive își mențin proprietățile elastice într-un interval foarte larg de temperatură (−75 . . . +250°C). Pentru obținerea adezivilor care pot fi folosiți la temperaturi pînă la 800°C se folosesc compoziții formate din polifenilsiloxani cu oxizi de bor, fosfor, crom sau siliciu. Adezivii siloxanici care conțin carborund CSi, pot fi folosiți la 800°C și sub solicitări dinamice. Adezivii siliconici datorită adeziunii bune la diferite materiale polare și nepolare se recomandă la îmbinarea materialelor de natură diferită sau de același tip, ca metale, produse ceramice, sticlă, materiale plastice, azbest, mică, în condiții nefavorabile de temperatură. Adezivii cianoetil (sau propil) siliconici, caracterizați printr-un domeniu larg de temperatură, în care își mențin elasticitatea se folosesc la lipirea metalelor între ele și a materialelor plastice pe metale.

Adezivi pe bază de rășini termoreactive reprezintă o varietate largă de compoziții cu întărire la rece sau la cald, prin reacții chimice de reticulare.

Adezivii fenolici sînt aplicați la lipirea metalelor, sticlei, materialelor plastice, la încleierea fibrelor de sticlă și pulberilor abrazive.

Peliculele adezive obținute cu soluții apoase sau neapoase de *rezoli* au stabilitate termică mare, rezistînd pînă la 280°C și o rezistență la forfecare foarte mare. Lipsa lor de elasticitate a fost corectată prin folosirea rășinilor fenolice modificate cu poliacetali vinilici, cauciuc, compuși epoxidici, poliamide.

Prin modificarea rășinii fenolice cu *cauciuc* se obțin pelicule elastice de adeziv, care rezistă continuu la variații de temperatură cuprinse între −60 și +200°C și care sînt stabile la agenții chimici. Acești adezivi se utilizează pentru lipirea metalelor și aliajelor, materialelor plastice pe metal, lemn, sticlă.

Adezivii pe bază de rășini epoxidice sînt din ce în ce mai mult utilizați în diferitele domenii industriale, datorită unor proprietăți remarcabile. Ele au o adeziune superioară la numeroase suporturi ca oțel, aluminiu, materiale ceramice, sticlă etc., datorată grupelor polare, nu conțin solvenți, produc contracții foarte mici la întărire, dau lipituri rezistente și sînt stabile la apă și solvenți. Deoarece peliculele adezivilor epoxidici nu sînt elastice, pentru înlăturarea acestui neajuns se folosesc plastifianți sau se modifică rășina epoxidică cu poliamide sau cu siliconi. Datorită reactivității chimice mari rășinile epoxidice pot fi modificate cu ușurință, lărgindu-se astfel gama sorturilor existente și domeniile de utilizare.

Întărirea la cald a adezivilor epoxidici se poate realiza prin polimerizarea grupelor epoxidice în prezență de catalizatori sau prin reacții ale grupelor epoxidice cu agenți de întărire, ca de exemplu anhidridele acizilor dicarboxilici (ca de exemplu anhidrida maleică), diciandiamidă, uree etc. În ultimul caz întărirea se face la temperaturi de 150—180°C. Pentru a micșora timpul de întărire, lipirea se poate realiza la presiuni de 0,5—1,0 kgf/cm².

Întărirea la temperatura ambiantă se produce cu ajutorul agenților de întărire care conțin atomi de hidrogen reactivi ca de exemplu amine alifatice, care reacționează cu grupele epoxidice din adeziv.

Adezivii pe bază de metilolpoliamide se întăresc prin reticulare, fie la temperaturi înalte, în prezență de acizi dicarboxilici, fie la temperatura ambiantă. Metilolpoliamidele și alte tipuri de poliamide reactive reacționează cu rășinile epoxidice formînd compoziții cu adeziune excepțională față de metale, aliaje, sticlă și diferite materiale plastice și cu elasticitate superioară a peliculelor.

Adezivii pe bază de polimeri vinilici $(-H_2C-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-)_n$, R : —OH, —Cl, $-OCOCH_3$, $-COOC_2H_5$ constituie o gamă foarte largă, cu multiple aplicații în tehnică. S-au fabricat adezivi cu întărire prin evaporarea solventului, sau prin reacții de reticulare, și polimerizare.

Adezivii pe baza polimerului şi copolimerilor acetatului de vinil se folosesc sub formă de soluţii în solvenţi volatili, de emulsii apoase, de soluţii în dizolvanţi reactivi monomeri, care polimerizează în prezenţă de iniţiator şi sub formă de benzi adezive. Prezintă adeziune bună faţă de sticlă, materiale abrazive, ţesături textile şi faţă de unele metale.

Adezivii pe bază de alcool polivinilic modificaţi cu răşini fenolice sau epoxidice prezintă o adeziune foarte bună la metale. Adezivii pe bază de poliacetali vinilici aplicaţi sub formă de soluţii, emulsii apoase, paste se folosesc pentru lipirea metalelor, sticlei şi produselor ceramice.

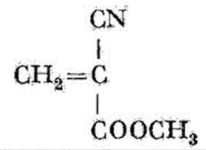
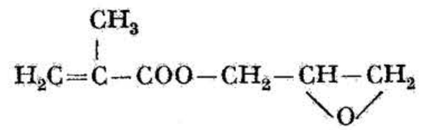
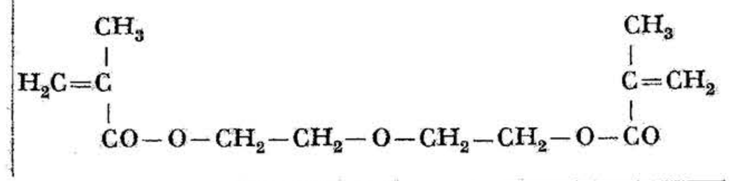
O largă dezvoltare cunoaşte industria de sinteză a adezivilor fabricaţi pe bază de polimeri şi copolimeri multicomponenţi acrilici. Polimerii acrilici şi metacrilici se utilizează la obţinerea soluţiilor adezive cu întărire prin evaporarea solventului. Monomerii acrilici, parţial polimerizaţi, în amestec cu iniţiatorul şi deseori cu un alt compus macromolecular formează compoziţii adezive cu întărire prin polimerizare la temperatura obişnuită. Unii dintre aceşti adezivi au o rezistenţă mare la smulgere de 150 kgf/cm² la asamblările metal-metal, ceea ce recomandă utilizarea lor în confecţionare utilajului industrial.

O nouă clasă de adezivi sintetici o constituie *esterii cianacrilici* (tabelul 4.12). Ei au o viteză foarte mare de întărire la temperatura ambiantă. Întărirea decurge fără catalizator, în prezenţa urmelor de apă, de alcool şi a bazelor foarte slabe. De exemplu cianacrilatul de metil aplicat în peliculă foarte subţire pe materialele care urmează să fie îmbinate se întăreşte prin polimerizare, la temperatura camerei, sub acţiunea umidităţii atmosferice. La suporturile cu reacţie alcalină, ca de exemplu sticla sau unele produse ceramice întărirea are loc în 10—30 secunde. Îmbinările obţinute sînt foarte rezistente şi se realizează pe materiale foarte diferite. De exemplu la îmbinarea oţel-oţel, rezistenţa la smulgere este de 140 kgf/cm², după două ore şi continuă să crească în timp.

Răşinile adezive anaerobe constituie o nouă clasă de adezivi cu întărire la rece cu calităţi speciale. Ele au la bază fie glicidil acrilaţii sau metacrilaţii, fie diesterii polietilen glicolilor cu acizii acrilici sau metacrilici (tabelul 4.12). Răşinile sînt în stare lichidă în contact cu

TABELUL 4.12

Monomeri aplicaţi la obţinerea noilor tipuri de adezivi cu calităţi speciale

Denumire	*Formula chimică*
Cianacrilat de metil	
Glicidil-metacrilat	
Diesteri ai dietilen glicolului cu acid metacrilic	

oxigenul atmosferic dar polimerizează rapid la îndepărtarea acestuia.

Introdusă între materialele care urmează să fie îmbinate, astfel ca toate spaţiile să fie total umplute pentru îndepărtarea aerului, monomerul polimerizează în timp, de la 30 minute pînă la 24 ore, în funcţie de natura substratului, aderînd la neregularităţile suprafeţelor.

În cazul îmbinării materialelor metalice care conţin Cu, Co şi Mn cu efect catalitic, viteza de întărire este mărită. În cazul suprafeţelor metalice zincate sau cadmiate, întărirea este mult încetinită şi se impune folosirea acceleratorilor de întărire. Rezistenţa îmbinărilor metalice realizate poate atinge în unele cazuri 350—400 kgf/cm². Îmbinările rezistă în condiţii de agresivitate chimică ridicată, la variaţii de temperatură între —60 şi + 200°C. Ele se pot realiza între materiale diferite ca : metale şi aliaje, sticlă, produse ceramice şi majoritatea materialelor plastice. La temperaturi peste 250°C pelicula de adeziv se înmoaie, ceea ce avantajează o demontare rapidă a ansamblului.

Datorită avantajelor deosebite pe care le prezintă, adezivii anaerobi deschid perspective noi în montarea pieselor metalice. Ei pot fi aplicaţi pentru blocarea diferitelor tipuri de şuruburi asigurînd o îmbinare perfect rezistentă la şocuri şi vibraţii, ceea ce face inutilă aplicarea piuliţelor crenelate sau a altor sisteme uzuale de siguranţă. Ei se mai pot recomanda pentru fixarea pieselor cilindrice supuse la sarcini axiale şi radiale, ca de exemplu elicele de ventilator sau rotoarele.

5.

LUBRIFIANŢI

5.1. Noţiuni generale despre frecare şi ungere

La deplasarea relativă a două corpuri solide în contact apare o rezistenţă care se opune mişcării numită forţă de frecare. În cazul contactului nemijlocit a celor două suprafeţe solide în mişcare, frecarea este uscată. Pentru mişcarea relativă de alunecare a suprafeţelor metalice în contact direct, forţa de frecare uscată este descrisă de relaţia :

$$F_a = A + fP, \tag{5.1}$$

s-a notat cu : F_a — forţa de frecare uscată la alunecare, A — constanta de gripaj care depinde de natura suprafeţelor în contact ; f — coeficientul de frecare la alunecare, care depinde de gradul de finisare şi de natura suprafeţelor în mişcare ; P — forţa de reacţiune normală la suprafaţă.

Pentru mişcarea relativă de rostogolire a suprafeţelor în contact nemijlocit forţa de frecare este descrisă de relaţia :

$$F_r = K\frac{P}{r}, \tag{5.2}$$

S-a notat cu : F_r — forţa de frecare uscată la rostogolire ; K — coeficientul de frecare prin rostogolire ; P — forţa de reacţiune care apare la deplasarea unei role deformabile pe o suprafaţă rigidă ; r — raza rolei.

Coeficienţii de frecare uscată au valori mari. De exemplu, în cazul frecării prin alunecare a suprafeţelor de oţel în contact, coeficientul de frecare uscată are valoarea 0,35—1,2, iar pentru suprafeţele de oţel şi fonta în contact are valoarea 0,6—1,18.

Frecarea poate fi redusă prin separarea suprafeţelor în mişcare printr-un film subţire de lubrifiant. Procesul se numeşte *lubrificaţie sau ungere* şi se poate realiza *în regim fluid, limită şi mixt.*

Lubrificația fluidă se realizează prin separarea perfectă a suprafețelor solide în frecare printr-o peliculă de lubrifiant continuă și subțire. Aceasta este formată din straturile marginale de molecule adsorbite la suprafețele solide în mișcare și de o zonă centrală de molecule libere.

Forța de frecare fluidă în regim de curgere laminar este descrisă de relația :

$$F = \frac{\eta v S}{h}, \qquad (5.3)$$

în care : η este viscozitatea dinamică a uleiului ; v — viteza relativă de deplasare a suprafețelor solide ; S — suprafața de contact a straturilor în mișcare ; h — grosimea peliculei de lubrifiant. Din relația (5.3) rezultă că frecarea fluidă depinde în mod preponderent de caracteristica de curgere a fluidului și anume de viscozitate. Coeficientul de frecare fluidă variază între 0,0001 și 0,04.

Lubrificația în regim limită se realizează prin separarea suprafețelor solide în mișcare printr-o peliculă de lubrifiant continuă și foarte subțire. Grosimea totală a peliculei este egală cu suma grosimilor straturilor de molecule adsorbite la suprafețele solide, grosimea zonei cercetate fiind nulă. În aceste condiții frecarea depinde de interacțiunile lubrifiant-suprafața solidă, determinate de compoziția chimică a lubrifiantului și de natura și starea suprafeței solide.

Frecarea în regim mixt reprezintă un regim tranzitoriu, în care se pot petrece simultan contactul direct al asperităților suprafețelor solide, ungerea fluidă și ungerea la limită. Pelicula de lubrifiant este continuă, dar de grosime variabilă.

Lubrifianții sînt substanțe gazoase, lichide și solide care în afară de funcția de ungere mai îndeplinesc următoarele funcțiuni :

— previn griparea suprafețelor solide ;

— elimină căldura dezvoltată prin frecare ;

— curăță suprafețele solide de impuritățile în suspensie (praf, pulberi metalice, pulberi anorganice și organice) ;

— contribuie la asigurarea protecției anticorosive a suprafețelor metalice în perioada de funcționare și de neutralizare.

Diversitatea condițiilor de exploatare din industrie impune folosirea unei game foarte largi de lubrifianți pentru ungerea turbinelor, compresoarelor, pompelor de vid, calandrelor etc.

Lubrifianții lichizi, utilizați preponderent în prezent se clasifică în uleiuri (produse fluide la temperatura ambiantă) și unsori (produse semifluide, viscoase, cu diferite grade de consistență la temperatura ambiantă).

Pentru cazurile speciale de ungere a mecanismelor exploatate în condițiile expunerii la radiații, la vid înaintat, în regim termic înalt sau la solicitări dinamice mari se folosesc lubrifianți solizi. Din această categorie fac parte substanțele cu structura lamelară (grafit, bisulfură de molibden și bisulfură de wolfram), care asigură ungerea prin alunecarea planurilor reticulare în direcția de clivare. Ca lubrifianți solizi se mai folosesc unele săpunuri și grăsimi, straturi subțiri metalice (de exemplu de indiu) și recent, pelicule subțiri ale unor polimeri ca de exemplu politetrafluoretilena, rășini siliconice.

5.2. Fabricarea uleiurilor lubrifiante

Uleiurile de proveniență petrolieră (*uleiuri minerale*) se obțin prin *distilarea în vid a păcurii* (reziduul rămas la distilarea țițeiului la presiune atmosferică). Uleiul rezultat la distilarea păcurii conține sub formă de impurități anumiți compuși chimici care influențează defavorabil calitatea lor. Pentru eliminarea acestora, uleiurile brute se prelucrează prin metode fizice și chimice.

Prelucrarea fizică a uleiurilor brute constă în *dezasfaltarea*, *deparafinarea* și *eliminarea impurităților colorate*, prin procedee de adsorbție și extracție cu solvenți selectivi.

Deparafinarea constă în îndepărtarea hidrocarburilor parafinice și izoparafinice superioare, cristalizabile care formează parafina și cerezina, prin extracție cu solvenți selectivi ca de exemplu, amestecul format din alcool și eter sau amestecul de metiletilcetonă cu benzen și toluen prin răcire, urmată de filtrarea cristalelor formate.

Dezasfaltarea constă în eliminarea hidrocarburilor aromatice polinucleare, care formează componentele principale ale asfaltului, prin precipitare cu propan sau cu eter de petrol, prin dizolvare selectivă cu fenol, prin extracție cu furfurol sau prin adsorbție pe silicagel.

Eliminarea substanțelor colorate, în majoritatea rășini, se realizează prin adsorbția pe pămînturi decolorante (bentonite naturale sau activate), sau cu adsorbanți sintetici (ca de exemplu zeoliți sintetici).

Prelucrarea chimică a fracțiunilor brute de ulei se realizează prin rafinare și hidrofinare. Rafinarea cu baze anorganice, de obicei soluții concentrate de hidroxid de sodiu se execută pentru înlăturarea

substanţelor cu caracter acid, care impurifică uleiul, ca de exemplu acizi naftenici, acizi graşi, fenoli, hidrogen sulfurat.

Rafinarea cu acid sulfuric se aplică pentru îndepărtarea din uleiul brut a substanţelor cu caracter bazic, ca de exemplu compuşi organici cu azot (baze piridinice, chinolinice etc.) a răşinilor şi asfaltenelor.

Hidrofinarea constă în hidrogenerarea uşoară, catalitică a uleiului brut la 320—380°C şi 30—60 at, pentru îndepărtarea hidrocarburilor nesaturate, instabile, care se pot oxida sau polimeriza uşor înrăutăţind calitatea uleiului. Prin hidrofinare se mai elimină compuşii care conţin sulf, oxigen şi azot. Drept catalizator se utilizează sulfuri şi oxizi ai metalelor tranziţionale, ca de exemplu, oxizi de cobalt sau de molibden.

Uleiurile minerale rafinate sînt amestecuri de hidrocarburi parafinice, naftenice, aromatice şi mixte cu mase moleculare mari. Hidrocarburile mixte sînt de tip alchil-naftenic, alchil-aromatic sau alchil-nafteno-aromatic, alcătuite din catene parafinice lungi normale sau ramificate legate de cicluri naftenice şi aromatice izolate sau condensate. Compoziţia chimică a uleiului depinde de natura ţiţeiului din care provine şi de procedeele de prelucrare fizică şi chimică aplicate (tabelul 5.1).

TABELUL 5.1

Compoziţia uleiului brut provenit din ţiţei neparafinos românesc şi a uleiului finit

Compoziţia chimică	*Distilat brut, %*	*Ulei finit prelucrat prin*		
		hidrofinare, %	*rafinare acidă, %*	*extracţie cu furfurol, %*
Hidrocarburi saturate, parafinice şi naftenice	62,9	64,8	72,0	76,6
Hidrocarburi aromatice	34,4	33,1	26,9	22,3
Răşini	1,6	0,6	0,6	0,5
Pierderi	1,1	1,5	0,5	0,6

Pe lîngă hidrocarburi, uleiul finit mai conţine compuşi cu oxigen, azot şi sulf, în cantităţi foarte mici. Concentraţia lor maximă admisă este reglementată de standardele de calitate, astfel ca să nu influenţeze defavorabil calitatea uleiului. În tabelul 5.2 este prezentat efectul hidrofinării şi rafinării cu acid sulfuric asupra compuşilor cu sulf şi cu azot bazic din ulei.

Uleiurile provenite din gudroanele de cărbune şi de şist se obţin prin procedee de *cracare* şi de *hidrogenare*, urmate de *rafinare* prin procedeele folosite la uleiurile minerale. Produsele obţinute sînt asemănătoare uleiurilor minerale, dar au calităţi inferioare acestora.

TABELUL 5.2

Efectul hidrofinării şi rafinării cu acid sulfuric asupra desulfurării şi eliminării compuşilor cu azot

Ulei	*Sulf p.p.m.*	*Azot bazic p.p.m.*
Ulei brut	3 600	128
Ulei rafinat cu acid sulfuric	980	16
Ulei hidrofinat	240	34

Prin alchilare cu propenă a fracţiunilor de hidrocarburi aromatice provenite de la distilarea gudroanelor de cărbune se obţin uleiuri lubrifiante cu randamente mari. Ele au proprietăţi de curgere bune. La un conţinut mare de hidrocarburi aromatice ele prezintă rezistenţă la radiaţiile ionizante.

Rezervele mondiale limitate de petrol şi cantităţile mari de lubrifianţi lichizi folosiţi în industrie şi transport deschid perspective noi valorificării gudronului de cărbune şi şist pentru obţinerea uleiurilor de calitate.

Uleiurile sintetice se obţin prin *sinteză organică* într-o gamă foarte variată care răspunde unor înalte exigenţe. La fabricarea uleiurilor esterice materia primă folosită constă în alcooli alifatici cu catene lungi, glicoli şi glicerină, pecum şi acizi dicarboxilici ca acidul ftalic, sebacic, adipic etc.

Fabricarea uleiurilor pe bază de compuşi macromoleculari liniari se realizează prin reacţii de *policondensare* (uleiuri polialchilenoxidice, siliconice), polimerizare şi copolimerizare (poliizobutilena, policlortrifluoretilena). Reacţiile sînt astfel conduse încît să se obţină catene neramificate şi cu valori ale maselor moleculare de ordinul 10^3—10^4.

5.3. Proprietăţi fizico-chimice şi de exploatare ale lubrifianţilor lichizi. Aditivi

Uleiurile folosite la ungerea pieselor şi mecanismelor în mişcare trebuie să prezinte anumiţi *indici de calitate.* Cele mai semnificative proprietăţi ale lubrifianţilor lichizi sînt:

— *proprietăţi lubrifiante şi de ungere* (onctuozitate şi viscozitate, început de cristalizare, congelare);

— *proprietăți legate de comportarea la temperaturi mari* (inflamabilitate, aprindere, stabilitate termică, conductibilitate termică);
— *proprietăți legate de stabilitatea la oxidare. de acțiunea corozivă și de puritate* (alcalinitate, aciditate, conținutul compușilor cu sulf, cifra de saponificare, cenușă, impurități mecanice);
— *proprietăți tensioactive* (tensiune superficială, tensiune interfacială, spumare);
— *proprietăți electrice* (constanta dielectrică, pierderi în dielectric, încărcare electrostatică);
— *proprietăți optice* (culoare, fluorescență, indice de refracție).

Caracteristicile fizico-chimice și de exploatare ale uleiurilor lubrifiante depind de compoziția chimică și pot fi îmbunătățite prin aditivare. Denumirea de aditiv corespunde substanțelor care se adaugă în uleiuri în cantități mici pentru a ameliora una sau mai multe caracteristici sau pentru a le conferi proprietăți noi.

5.3.1. Proprietăți lubrifiante și de curgere

Onctuozitatea, sau *capacitatea de ungere* este proprietatea lubrifianților de a *adera la suprafețele metalice în mișcare formînd o peliculă continuă și subțire* în scopul evitării frecării uscate. Formarea peliculei de lubrifiant este rezultatul fenomenelor de adsorbție și chemosorbție. Între metal și moleculele lubrifiantului, polare sau cu polarități induse, sub acțiunea cîmpului electric de la suprafața metalică se stabilesc forțe v a n d e r W a a l s . Concomitent, datorită nesaturării caracteristice legăturilor metalice există tendința de formare a unor legături chimice puternice între metal și moleculele chemosorbite de lubrifiant.

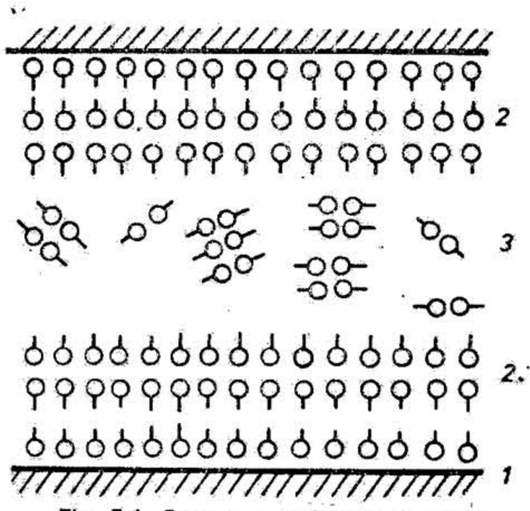


Fig. 5.1. **Structura peliculei de ulei:** *1*—suprafețe metalice în mișcare; 2—straturi limită; 3—regiunea de orientare a moleculelor libere.

Moleculele polare adsorbite se orientează cu grupele polare perpendicular pe metal și cu catenele hidrocarbonate spre interiorul peliculei formînd un strat monomolecular (fig. 5.1). Stratul limită flexibil și mobil este alcătuit din unul sau mai multe șiruri de molecule dispuse paralel între ele. Grosimea stratului limită depinde de polaritatea moleculelor de lubrifiant și poate atinge 100—200 Å. Între

straturile limită există o zonă de orientare a moleculelor libere în timpul deplasării suprafețelor metalice. La deplasarea suprafețelor metalice, frecarea se produce la marginea inferioară a straturilor limită, ceea ce micșorează sensibil coeficientul de frecare.

În prezent nu există nici o relație matematică care să definească cantitativ onctuozitatea. Determinarea ei se face experimental pe mașini, prin stabilirea condițiilor la care apare uzura și griparea (solicitarea mecanică, temperatură, viteză).

Capacitatea de ungere a uleiurilor poate fi îmbunătățită prin folosirea de *aditivi de onctuozitate* și de *aditivi antigripanți*, în cantități de 0,1—1%. Din prima categorie fac parte compușii organici cu grupe puternic polare ca de exemplu acizi grași (oleic, stearic), grăsimi animale și vegetale, esteri (palmitat de etil), săpunuri metalice și unele amine alifatice. Din a doua categorie fac parte compușii organici cu fosfor și sulf care aderă la suprafețele metalice prin chemosorbție. Acțiunea acestora se manifestă numai peste o anumită valoare critică a temperaturii.

Calitățile de ungere ale uleiurilor la temperaturi mari pot fi îmbunătățite prin adăugarea de lubrifianți solizi cu structura lameiară, ca de exemplu grafit sau bisulfură de molibden MoS_2. Aceștia se introduc sub formă de suspensie, în general în cantitate pînă la 10%.

Viscozitatea este o proprietate esențială pentru uleiuri care *condiționează capacitatea de formare a peliculei fluide* între suprafețele metalice în mișcare. *Viscozitatea* prea mică a uleiului mineral nu permite peliculei să se mențină între piesele în mișcare; viscozitatea prea mare a lubrifiantului îngreunează alimentarea cu ulei. De viscozitate depinde mărimea forțelor de frecare, viteza de curgere prin orificii și lagăre a uleiului, pulverizarea uleiului în sistemele de ungere prin ceață.

Viscozitatea reprezintă *rezistența la curgere*, adică frecarea internă a unui fluid care apare între moleculele sale atunci cînd acestea se deplasează unele față de altele sub acțiunea unei forțe exterioare. Viscozitatea se exprimă în unități de viscozitate dinamică, cinematică și convențională.

Viscozitatea dinamică sau absolută, η, se definește ca rezistența pe care trebuie să o învingă două straturi de lichid cu suprafața de 1 cm^2 care se deplasează reciproc cu viteza de 1 cm/s. Unitatea de măsură în sistemul CGS este poise-ul (P) cu submultiplul uzual centipoise ($1\ cP = 10^{-2}P$).

Viscozitatea cinematică, ν, se definește ca raportul dintre viscozitatea dinamică și densitatea absolută. Unitatea de măsură este stokes-ul (St) cu submultiplul uzual centistokes-ul ($1\ cSt = 10^{-2}St$).

Unităţile convenţionale Engler, Saybold, Redwood, denumite astfel după numele autorului aparatului în care se face determinarea nu au semnificaţie fizică directă. *Unitatea* Engler de viscozitate este definită prin raportul dintre timpul de curgere a 200 ml ulei la temperatura dată şi timpul de curgere a aceluiaşi volum de ulei la temperatura de 20°C, măsurate în viscozimetrul Engler.

Viscozitatea uleiului lubrifiant creşte cu masa moleculară a hidrocarburilor componente. La aceeaşi masă moleculară, ea creşte în ordinea hidrocarburilor : parafinice, naftenice, aromatice.

Relaţia viscozitate-temperatură. Viscozitatea uleiurilor lubrifiante scade cu creşterea temperaturii după o curbă. Pentru exprimarea numerică a variaţiei viscozităţii cu temperatura s-au propus mai multe relaţii empirice, printre care se menţionează *indicele de viscozitate* $I \cdot V$ *propus de* Dean şi Davis, care este definit de relaţia :

$$I \cdot V = 100 \frac{\nu_L - \nu_U}{\nu_L - \nu_H} \qquad (5.4)$$

S-a notat cu : ν_L, ν_H şi ν_U viscozităţile cinematice la 37,8°C al uleiului de referinţă din seria L (de natură aromatică, provenite din ţiţeiurile de Gulf Coast) cu $I \cdot V = 0$, al uleiului de referinţă din seria H (de natură parafinică, provenite din ţiţeiurile de Pennsylvania) cu $I \cdot V = 100$ şi respectiv al uleiului de testat.

Această relaţie impune condiţia ca uleiurile etalon să aibă aceeaşi viscozitate la temperatura de 98,9°C cu a uleiului de testat (fig. 5.2).

Indicele Dean-Davis nu este o proprietate cumulativă. Pentru amestecurile de uleiuri el nu se poate calcula din valorile componentelor respective. Din acest considerent s-au propus modificări ale indicelui de viscozitate. *Modulul de viscozitate* $M \cdot V$ este definit de relaţia următoare în care apar funcţiile aditive ale viscozităţii, respectiv $\lg \nu$:

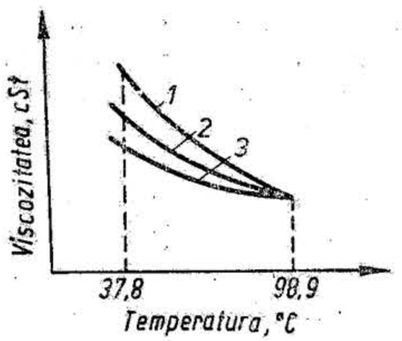


Fig. 5.2. **Graficul de calcul al indicelui de viscozitate:**
1—ulei din seria *L*; *2*—ulei de testat; *3*—ulei din seria *H*.

$$M \cdot V = 100 \frac{\lg \nu_L - \lg \nu_U}{\lg \nu_L - \lg \nu_H}. \qquad (5.5)$$

Variaţia viscozităţii uleiului cu temperatura se mai poate exprima prin *cifra viscozitate-densitate*, $C \cdot V \cdot D$ definită de relaţia :

$$C \cdot V \cdot D \cdot = \frac{10\, d_4^{20} - 1{,}723 - 0{,}7 \lg \nu}{8{,}202 - 0{,}578 \lg \nu}, \qquad (5.6)$$

în care : ν este viscozitatea cinematică în cSt la 50°C. Valoarea constantei este practic egală pentru uleiurile de aceeaşi proveniență, fiind o măsură a parafinicităţii.

Ungerea în regim de temperaturi înalte sau joase necesită o variaţie mică a viscozităţii uleiului cu temperatura, deci valori mari ale indicelui $I \cdot V$. Dependenţa viscozităţii de temperatură este funcţie de compoziţia chimică a uleiului. Astfel indicele de viscozitate $I \cdot V$ are valori în jur de 100 sau mai mari pentru uleiurile parafinice, medii pentru uleiurile aromatice şi joase pentru uleiurile naftenice. La mecanismele componente ale sistemelor hidraulice, la pompe se folosesc uleiuri cu indice de vîscozitate de 95—180 ; pentru lagăre de turbine se folosesc uleiuri cu indice de viscozitate 95—100.

Indicele de viscozitate al uleiurilor minerale poate fi mărit prin *aditivare cu polimeri liniari*, cu mase moleculare cuprinse în intervalul 10^4—$2{,}5 \cdot 10^4$. În acest scop se folosesc poliizobutilena, polialchilstireni, polimetacrilaţii alcoolilor graşi superiori, polivinilbutileterul şi voltolii (tabelul 5.3).

Folosirea polimerilor liniari este condiţionată de forma macromoleculelor în soluţia de ulei. La temperaturi joase macromoleculele polimerului dispersat coloidal în ulei au forma de ghem răsucit ; viscozitatea sistemului dispers este mai mică în comparaţie cu cea a uleiului neaditivat. Prin încălzire, polimerul se dizolvă. Sub efectul solventului, macromoleculele ghem se solvatează şi se întind ceea ce duce la creşterea viscozităţii. În acest mod prezenţa aditivului macromolecular corectează variaţia viscozităţii uleiului într-un interval larg de temperatură.

În figura 5.3 se poate studia efectul poliizobutilenei asupra viscozităţii unui ulei mineral în domeniul temperaturilor de 100—150°C. Se observă că la 150°C viscozitatea uleiului aditivat creşte în comparaţie cu cel fără aditiv.

În afara efectului de ameliorare al indicelui de viscozitate aditivii polimeri mai au o acţiune de îngroşare a uleiului. Aceasta devine un inconvenient pentru uleiurile cu viscozitate mare.

TABELUL 5.3

Aditivi pentru îmbunătățirea indicelui de viscozitate

Polimer	*Compoziția chimică*	*Denumirea comercială*
Poliizobutilena	$\begin{array}{l}CH_3\\ \vert\\ (-C-CH_2-)_n\\ \vert\\ CH_3\end{array}$	Oppanol Paraton Vistanex
Polialchilstiren	$\begin{array}{l}R\\ \vert\\ (-CH_2-C-)_n\\ \vert\\ C_6H_5\end{array}$ Radical alchilic C_8-C_{12}	Santodex
Polimetacrilați ai alcoolilor grași superiori	$\begin{array}{l}CH_3\\ \vert\\ (-CH_2-C-)_n\\ \vert\\ COOR\end{array}$ Radical alchilic C_4-C_{18}	Acryloid
Polivinilbutileter	$\begin{array}{l}(-H_2C-CH-)_n\\ \vert\\ OC_4H_9\end{array}$	Vinipol
Ulei mineral sau vegetal polimerizat sub acțiunea descărcărilor electrice		Voltoli

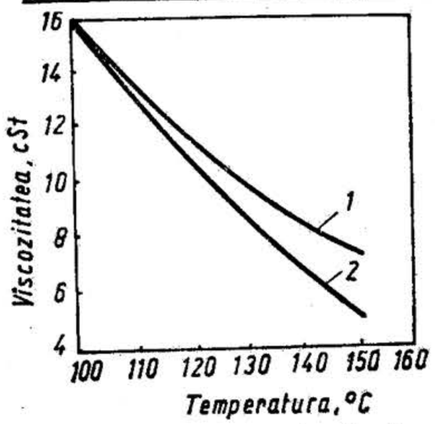


Fig. 5.3. **Influența poliizobutilenei asupra dependenței de temperatură a viscozității unui ulei mineral:** 1—ulei mineral aditivat: 2—ulei mineral neaditivat.

Relații viscozitate-presiune. Efectul presiunii asupra viscozității uleiurilor lubrifiante devine sensibil numai la presiuni mai mari de 50 kgf/cm². Dependența viscozității de presiune este descrisă de relația:

$$\eta_p = \eta_0 \cdot a^P, \qquad (5.7)$$

în care: η_P și η_0 sînt viscozitățile dinamice ale uleiului la presiunea P, respectiv la presiunea atmosferică, iar a — o constantă egală cu 1,002–1,004 pentru uleiurile minerale.

O relație mai completă, care ține seama și de temperatură este de forma:

$$\eta_P = \eta_0 \cdot e^{\alpha(t) \cdot P^k}, \qquad (5.8)$$

în care: $\alpha(t)$ este o funcție de temperatură, iar k—*o* constantă care depinde de compoziția chimică a uleiului. Pentru uleiuri parafinice $k<1$, pentru uleiuri naftenice $k = 1$.

Comportarea uleiului la temperaturi joase. Proprietățile de curgere ale uleiurilor minerale la temperaturi joase pot fi apreciate din mărimea viscozității și a temperaturilor de început de cristalizare și de congelare. *Temperatura de început de cristalizare* este definită de standardele românești ca temperatura la care hidrocarburile parafinice încep să se separe din ulei, sub formă de cristale. *Temperatura de congelare* este temperatura la care lubrifiantul încetează să mai curgă sub acțiunea gravitației în condiții standardizate.

Comportarea uleiului mineral la temperaturi joase depinde de compoziția lui chimică. La răcirea uleiului parafinic, la atingerea temperaturii de început de cristalizare se separă cristalele parafinice. Apariția fazei solide este însoțită de tulburarea uleiului. Coborînd în continuare temperatura, cristalele de parafină cresc treptat înglobînd întreaga masă de ulei și are loc solidificarea lentă a uleiului, însoțită de creșterea viscozității în apropiere de temperatura de congelare.

La uleiurile naftenice, care rămîn omogene la temperaturi joase, solidificarea decurge într-un interval îngust de temperatură.

În condițiile temperaturilor scăzute uleiul își pierde fluiditatea, datorită creșterii mari a viscozității. Alimentarea cu ulei a angrenajelor și lagărelor în aceste condiții este înrăutățită.

Comportarea la temperaturi joase a uleiurilor lubrifiante *se poate îmbunătăți prin* următoarele metode:

— *deparafinarea totală* prin care se ajunge de obicei la temperaturi de congelare de —18°C;

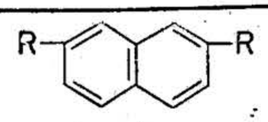
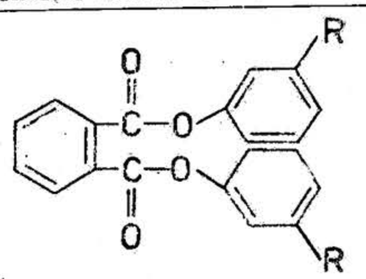
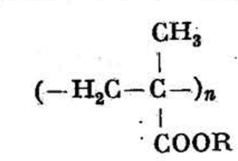
— *aplicarea unui tratament termic* care constă în încălzirea prealabilă a uleiului în scopul distrugerii centrilor de cristalizare;

— *folosirea aditivilor anticongelanți.*

Aditivii anticongelanți acționează fie prin deparafinarea uleiului, realizată prin formarea unei pelicule fine în jurul cristalelor de parafină, care le izolează de ulei, fie ca depresanți ai punctului de congelare. Din prima categorie fac parte paragelul și santopurul, iar din a doua acryloidul (tabelul 5.4).

TABELUL 5.4

Aditivi anticongelanți pentru uleiuri minerale

Aditiv	*Formula structurală*	*Denumirea comercială*
Dialchilnaftalina	 R = radical alchilic cu 20—25 atomi C	Paragel
Dialchil difenil ftalat	 R = radical alchilic cu 16 atomi C	Santopur
Polimetacrilații alcoolilor grași superiori	 R = radical alchilic cu C_{14}-C_{18}	Acryloid

Eficacitatea paragelului este cu atît mai mare cu cît viscozitatea uleiului este mai mică. La uleiurile reziduale, viscoase, efectul paragelului este practic nul. Acțiunea anticongelantă a paragelului scade brusc în cazul uleiurilor care conțin mai mult de 3% parafină sau 1% cerezină. Acțiunea anticongelantă a santopurului se manifestă pentru o gamă largă de viscozități și pentru un conținut de parafină în ulei pînă la 7%. Eficacitatea lui se menține și în cazul uleiurilor care conțin cerezine.

În cazul depresanților macromoleculari eficacitatea depinde de masa moleculară și de compoziția chimică. În tabelul 5.5 se prezintă efectul poliacrilatului și polimetacrilatului de metil asupra scăderii temperaturii de congelare. Rezultate bune s-au obținut și în cazul folosirii ca anticongelant a polimetacrilatului de lauril.

TABELUL 5.5

Dependența efectului depresant al anticongelanților poliacrilici, de compoziția chimică

Temperatura de congelare a uleiului neadditivat, °C	*Scăderea temperaturii la adăugarea 1% aditiv*			
	Polimetacrilat de metil		*Poliacrilat de metil*	
	C_{12}	C_{14}	C_{12}	C_{14}
13	0	−6	0	−23,6

5.3.2. Stabilitatea la oxidare a uleiurilor minerale

În timpul exploatării, manipulării și transportului *uleiurile vin în contact cu oxigenul atmosferic în condiții diferite de temperatură.* Apare astfel pericolul oxidării uleiului. Produșii de oxidare sînt nedoriți datorită acțiunii de corodare a suprafețelor metalice cu care vin în contact și datorită depunerii lor pe piesele în mișcare sau în sistemul de ungere. La temperaturi mai înalte, în general peste 200°C unele depuneri se solidifică formînd lacuri. În cazul motoarelor acestea pot bloca segmenții cilindrilor perturbînd funcționarea lor normală.

Autooxidarea uleiurilor minerale este un proces radicalic care decurge conform următoarei scheme, în care s-au notat cu RH hidrocarburile componente :

Inițierea :

$$RH + O_2 \rightarrow R^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \quad (5.9)$$

$$RH + O_2 \rightarrow R{-}O{-}O{-}H \quad (5.10)$$

$$ROOH \rightarrow RO^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \quad (5.11)$$

Propagarea :

$$HO^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \quad (5.12)$$

$$RO^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + ROH \quad (5.13)$$

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow R{-}O{-}O^{\bullet} \quad (5.14)$$

$$R{-}O{-}O^{\bullet} + RH \rightarrow R{-}O{-}OH + R^{\bullet} \quad (5.15)$$

Terminarea :

— efect de perete

— recombinare bimoleculară

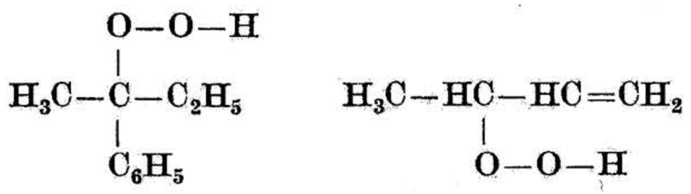
$$2R^{\cdot} \rightarrow R-R \qquad (5.16)$$

$$R^{\cdot} + {}^{\cdot}OH \rightarrow ROH \qquad (5.17)$$

$$R^{\cdot} + {}^{\cdot}OR \rightarrow ROR \qquad (5.18)$$

Prin oxidare hidrocarburile din ulei se modifică cu formare de produşi oxigenaţi, care măresc aciditatea uleiului. În cazul regimului termic înalt, produşii oxigenaţi (alcooli, acizi, aldehide, cetone) participă la reacţii de polimerizare şi policondensare, formînd depuneri răşinoase.

Rezistenţa la oxidare a hidrocarburilor scade în ordinea parafine, naftene, aromatice substituite. Prezenţa catenelor laterale legate la ciclurile aromatice micşorează rezistenţa la oxidare, deoarece ele formează cu uşurinţă hidroperoxizi. În hidrocarburile aromatice cu catene laterale, gruparea hidroperoxidică se formează la atomii OH sau CH_2 adiacenţi nucleului. În alchene gruparea hidroxiperoxidică intră la atomii CH_2 adiacenţi dublei legături :



Gradul de oxidabilitate al uleiurilor se măsoară prin absorbţia oxigenului la temperaturi de peste 100°C, în prezenţă sau absenţă de catalizatori şi prin analiza produşilor de oxidare formaţi : acizi, esteri, răşini solide.

Viteza de oxidare a uleiurilor minerale creşte în prezenţa catalitică a fierului, cuprului, plumbului şi scade în prezenţa aluminiului şi nichelului (tabelul 5.6)

Viteza de oxidare creşte prin mărirea suprafeţei de contact cu aerul, de exemplu prin spumare.

Efectul temperaturii asupra vitezei de oxidare a uleiurilor minerale devine sensibil peste 50°C şi considerabil, peste 150°C (tabelul 5.7).

TABELUL 5.6

Efectul catalitic al metalelor uzuale asupra vitezei de oxidare a uleiurilor minerale

Metal	*Oxidabilitate, mg O_2/g ulei*
Ni	3,0
Al	3,5
Pb	8,6
Cu	9,3
Fe	11,3

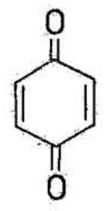
TABELUL 5. 7

Dependenţa vitezei de oxidare a unui ulei mineral de temperatură

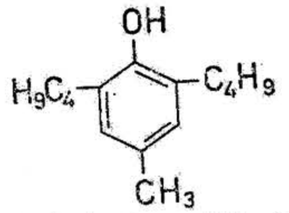
Tip de ulei cu diferite rezistenţe la oxidare	*Timp, în minute necesar ca 1 g ulei să absoarbă 5 mg oxigen la presiunea atmosferică şi temperatura de :*			
	110°C	150°C	200°C	250°C
1	0	20	5	2
2	24 000	95	25	9
3	48 000	180	55	23

Efectele degradării termooxidative a uleiului mineral se manifestă prin *închidere la culoare, creşterea viscozităţii, apariţia acţiunii de corodare a metalelor* cu care vine în contact, *reducerea temperaturii de inflamabilitate, formare de depuneri.* În prezenţa apei, chiar în concentraţii mici, compuşii insolubili formaţi prin oxidare formează emulsii şi şlamuri care înfundă filtrele şi înrăutăţesc transferul căldurii de frecare.

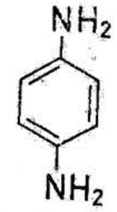
Oxidarea uleiurilor minerale poate fi prevenită şi încetinită prin folosirea aditivilor antioxidanţi : chinone, fenoli, amine aromatice, fosfiţi şi fosfaţi organici, compuşi cu sulf, de tipul celor prezentaţi în continuare :



Chinonă



2,6-Dibutil-4-metilfenol



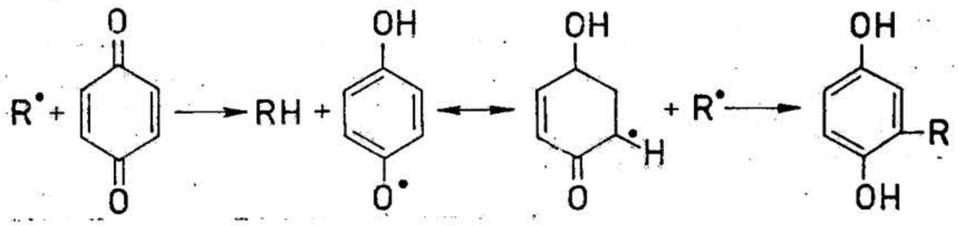
p-Fenilendiamina

$[(RO)_2\,P-S-S]_2\,Ba$, R—radical alchilic

Dialchilditiofosfit de bariu

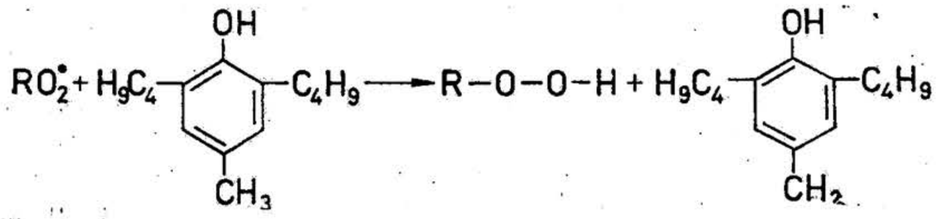
Acţiunea antioxidanţilor constă în *distrugerea radicalilor peroxizi* şi a *radicalilor liberi ai hidrocarburilor din ulei.* În cazul fenolilor, aminelor aromatice şi chinonei este posibilă fie fixarea radicalului liber la inelul aromatic, fie cedarea unui atom de hidrogen radicalului liber, ambele cazuri determinînd dezactivarea şi transformarea în produşi inactivi.

Inhibarea reacției de autooxidare a uleiurilor cu chinonă decurge conform reacțiilor :

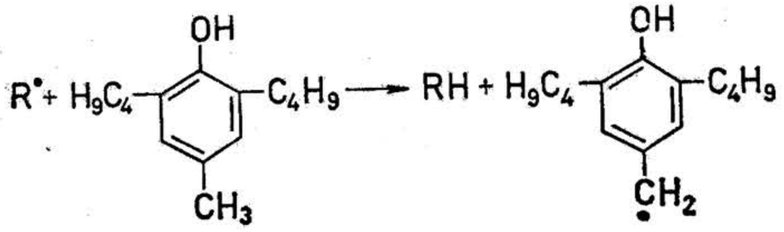


(5.19)

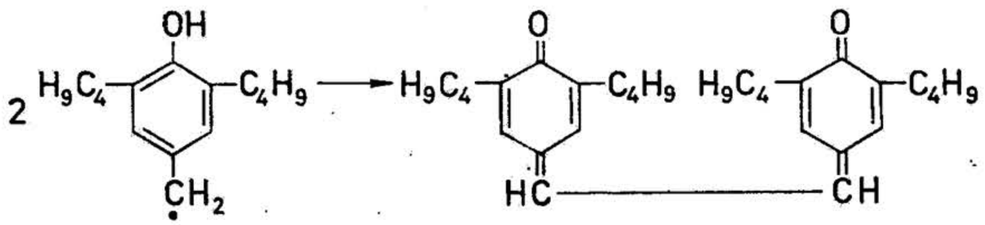
Inhibarea reacției de autooxidare a uleiurilor cu alchil fenoli decurge conform reacțiilor :



(5.20)



(5.21)



(5.22)

Antioxidanții care conțin sulf în moleculă acționează în general prin descompunerea peroxizilor în produși inactivi. În cazul unui inhibitor cu formula generală IH, reacția de dezactivare este :

$$RO_2^{\cdot} + IH \rightarrow R{-}O{-}O{-}H + I^{\cdot} \qquad (5.23)$$

$$RO_2^{\cdot} + I^{\cdot} \rightarrow \text{Produși inactivi} \qquad (5.24)$$

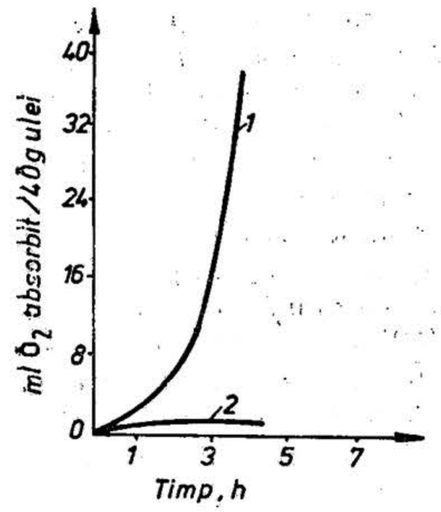


Fig. 5.4. **Influența aditivilor difenildiamină asupra oxidării uleiului mineral :**
1—ulei mineral ; 2—ulei cu 0.018% dietil-p-fenilendiamină.

În figura 5.4 se prezintă influența unui adaos de 0,018% dietil-*p*-fenilen diamină asupra oxidării unui ulei mineral.

Rezistența la oxidare termică a uleiurilor minerale crește prin folosirea aditivilor de tipul tributil-, și trifenil fosfat cu eficacitate mare în domeniul temperaturilor de 250—270°C.

5.3.3. Caracteristici legate de puritate. Efect corosiv.

Uleiurile lubrifiante trebuie să îndeplinească anumite condiții de *puritate*. În uleiul proaspăt uzat pot exista sub formă de *suspensii și depuneri*, *particule de praf*, *cocs*, *pulberi metalice*, rezultate prin corodarea suprafețelor metalice și produse ale metabolismului microorganismelor care proliferează cu ușurință în produsele petroliere. Prezența lor nu este admisă în uleiul lubrifiant deoarece înfundă canalele de ungere și intensifică uzura prin abraziune a pieselor metalice în contact. Ele pot fi eliminate prin filtrare. Impurificarea uleiului cu particule solide se datorește manipulării necorespunzătoare a uleiului la alimentare sau transport și defectării filtrelor de ulei și aer.

În ulei mai pot exista substanțe alcaline sau acide care conferă o acțiune corozivă. *Alcalinitatea și aciditatea uleiurilor* minerale pot proveni din spălarea și neutralizarea incompletă a uleiului după rafinarea chimică. Datorită agresivității chimice manifestată chiar la concentrații foarte mici, prezența lor în ulei nu este admisă de standardele de calitate.

Aciditatea organică reprezintă cantitatea totală de acizi organici (naftenici și grași) conținuți în ulei. Ea poate exista în uleiul proaspăt în concentrații a căror limită maximă este reglementată astfel ca să nu influențeze defavorabil calitatea uleiurilor. Aciditatea organică crește în uleiul uzat datorită oxidării. *Cifra de aciditate* este un indicator numeric al acidității organice care se exprimă în miligrame hidroxid de potasiu necesar pentru neutralizarea unui gram de ulei. *Cifra de saponificare*, exprimată de asemenea în miligrame hidroxid de potasiu consumați la saponificarea unui gram de ulei indică prezența esterilor și lactonelor în ulei. Prin oxidare valoarea ei crește.

Pentru a preveni coroziunea suprafeţelor metalice în timpul ungerii se folosesc *aditivi antioxidanţi* care împiedică oxidarea şi în consecinţă creşterea acidităţii organice şi *aditivi anticorozivi*. Acţiunea lor anticorozivă se manifestă prin formarea unei pelicule protectoare foarte fine şi flexibile la suprafaţa metalului şi prin dirijarea reacţiilor de oxidare spre formare de produşi mai puţin agresivi.

În calitate de aditivi anticorozivi se folosesc compuşi cu sulf (tionaftol, tiocrezol, sulfuri alchil fenolice), compuşi organici cu fosfor (tributil-, trifenil-, sau tricrezil fosfaţi), compuşi organometalici (dialchil seleniuri, săruri metalice de dialchil ditiofosfat) şi compuşi organici care conţin azot (derivaţi ai aminelor aromatice, derivaţi de fenotiazină).

TABELUL 5.8.

Eficacitatea aditivilor anticorosivi cu fosfor

Aditivi	*Viteza de coroziune,* g/m²h
Ulei neaditivat	35,2
Ulei aditivat cu 0,5%:	
— tionaftol	1,9
— tritioformaldehidă	5,7
— ditioresorcină	8,1

Acţiunea aditivilor anticorozivi poate fi studiată în tabelul 5.8 în cazul aditivării unui ulei puternic agresiv cu 0,5% compuşi cu fosfor.

5.3.4. Proprietăţi tensioactive

Ungerea, spumarea şi emulsionarea uleiurilor minerale, mecanismul aditivării uleiurilor cu detergenţi pot fi explicate luînd în considerare *fenomenele superficiale*. *Tensiunea interfacială* defineşte totalitatea forţelor interne care acţionează la contactul dintre două componente în faze lichid-lichid sau lichid-solid, care tind să micşoreze suprafaţa de contact. *Tensiunea superficială* defineşte forţele care apar la contactul a două componente în faze lichid-gaz (sau vapori).

Tensiunea superficială a uleiului mineral în contact cu aerul sau cu vaporii săi depinde de compoziţia şi de masa moleculară a uleiului. Ea scade în ordinea: hidrocarburi aromatice, naftenice, parafinice.

Tensiunea interfacială a uleiurilor minerale depinde de structura chimică a uleiului şi de prezenţa substanţelor tensioactive care conţin grupe polare puternice, care se orientează la suprafaţa de contact.

În uleiul oxidat există substanţe organice cu grupe polare, care pot determina formarea de spume şi emulsii.

Spumarea are loc datorită concentrării grupelor polare din impurităţile tensioactive din ulei spre interfaţa ulei-aer, ceea ce micşorează tensiunea superficială. Restul hidrocarbonat din molecula tensioactivă rămîne în ulei. Particulele sferice care formează spuma apar în general la degazarea prin încălzire a aerului dizolvat în ulei. În cazul uleiurilor fluide stabilitatea spumelor este în general mică.

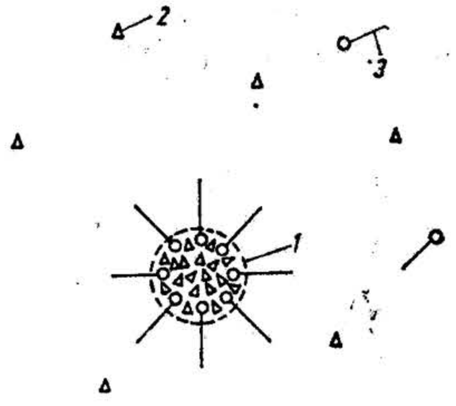


Fig. 5.5. **Acţiunea detergenţilor:** *1*—micel de detergent; *2*—impurităţi mecanice; *3*—molecula de substanţă tensioactivă.

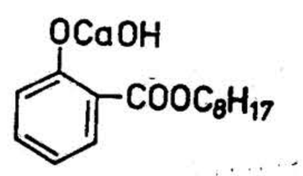
Spumarea uleiurilor care conduce la o *ungere insuficientă* a suprafeţelor metalice în mişcare, poate fi evitată cu ajutorul aditivilor antispumanţi. Aceştia micşorează tensiunea superficială la contactul ulei-aer determinînd aglomerarea bulelor de aer şi spargerea lor.

Fenomenele interfaciale la contactul ulei-solid intervin în procesul de ungere şi în acţiunea *aditivilor detergenţi*. Noţiunea de detergent defineşte substanţele tensioactive care acţionează asupra produselor insolubile în ulei menţinîndu-le în suspensie fină şi împiedicînd astfel depunerea lor.

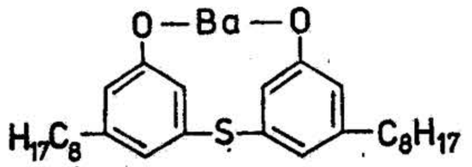
Mecanismul de acţiune al detergenţilor este prezentat în figura 5.5. Grupele polare din detergent se orientează spre interfaţa ulei-impuritate solidă, iar restul hidrocarbonat format din catene lungi rămîne în ulei. În acest fel depunerile solide sînt incorporate în particulele coloidale de asociaţie formate, numite micele.

Din punct de vedere al compoziţiei chimice detergenţii se împart în două categorii:

— *compuşi organometalici* (de calciu, bariu, magneziu, aluminiu) *care conţin o grupă polară* (—COOH, —OH, —SO_3H, —SH) şi un rest hidrocarbonat solubil în ulei, ca de exemplu:

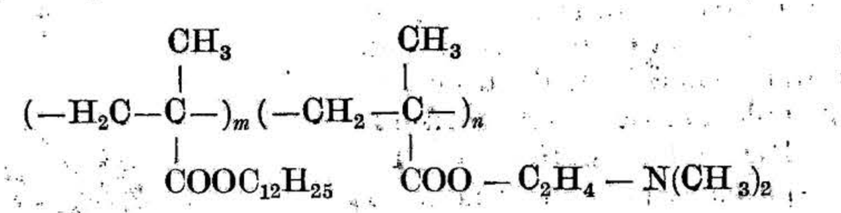


Octil salicilat bazic de calciu



Sulfură de octil fenolat de bariu

— *compuși macromoleculari liniari care conțin grupe polare*, ca de exemplu copolimerul :



Poli (metacrilat de lauril-dimetil amino-metacrilat de etil).

2.3.5. Caracteristici fizico-chimice generale

Caracterizarea chimică a uleiurilor minerale se realizează prin *dozare pe clase de hidrocarburi* (parafinice, naftenice, aromatice) *și pe grupe structurale* care permit aprecierea proporției de atomi de carbon din ciclurile aromatice și naftenice. Se mai determină *conținutul de oxigen, azot, sulf*.

Proporția de hidrocarburi din ulei modifică raportul carbon/hidrogen și imprimă o anumită variație densității, temperaturii de fierbere, indicelui de refracție și altor caracteristici fizico-chimice.

TABELUL 5.9

Relația dintre densitate și conținutul de hidrogen din uleiurile minerale

d_4^{20}	H_2, %	d_4^{20}	H_2, %
0,850	14,00	0,910	12,71
0,870	13,56	0,930	12,29
0,890	13,15	0,950	11,85

Densitatea uleiurilor minerale depinde de conținutul de hidrogen (tabelul 5.9). În funcție de tipul predominant de hidrocarbură, densitatea scade în ordinea : uleiuri aromatice, naftenice, parafinice.

Numeroși parametri fizico-chimici ai uleiului mineral pot fi corelați cu densitatea. Astfel *proprietățile termice ale uleiurilor, căldura specifică ca și conductibilitatea termică* λ la temperatura t exprimată în °C se pot determina cu următoarele formule empirice, atunci cînd se cunoaște densitatea relativă d, măsurată la temperatura de 15,56°C :

$$c = \frac{1}{d}(0{,}4024 + 0{,}00081\,t), \tag{5.25}$$

$$\lambda = \frac{0{,}0002804}{d}(1 - 0{,}00054\,t). \tag{5.26}$$

Punctul de inflamabilitate al uleiurilor depinde de asemenea de compoziția chimică.

Punctul de inflamabilitate reprezintă temperatura la care uleiul încălzit în condiții standardizate emite o cantitate de vapori care se aprinde pentru prima dată la apropierea unei flăcări. Valoarea lui depinde de conținutul de fracțiuni ușoare din ulei. La aceeași viscozitate și la un grad de fracționare asemănător, punctul de inflamabilitate al uleiurilor parafinice este superior uleiurilor aromatice.

Proprietățile optice ale uleiurilor : *culoarea și fluorescența* nu sînt determinate de hidrocarburile componente. Culoarea uleiului care variază de la galben verzui la roșu brun este datorată compușilor cu oxigen și sulf. *Culoarea* reprezintă astfel un indiciu asupra gradului de rafinare al uleiului.

Fluorescența uleiului este în mare măsură atribuită compușilor cu sulf și unor rășini. Spectrele de fluorescență nu au permis diferențierea netă a uleiurilor după tipul predominant de hidrocarburi.

Indicele de refracție și refractivitatea uleiurilor sînt caracteristice optice care depind de compoziția uleiului și permit identificarea și caracterizarea lui. Indicele de refracție se determină de obicei folosind lumina monocromatică (D din banda galbenă). Refractivitatea este definită de relația :

$$R_f = n_D^{20} - \frac{d}{2}, \tag{5.27}$$

în care n_D^{20} este indicele de refracție la 20°C, iar d — densitatea relativă la aceeași temperatură. Valoarea refractivității este constantă pentru hidrocarburile din aceeași clasă (tabelul 5.10). Hidrocarburile aromatice au valori maxime pentru refractivitate, iar hidrocarburile naftenice, valori minime.

TABELUL 5.10

Valoarea refractivității hidrocarburilor

Tip de hidrocarburi	*Refractivitate*, R
Parafine	1,0461
Naftene	1,0400
Aromatice	1,0627
Olefine	1,0521

5.4. Uleiuri sintetice

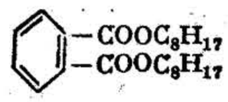
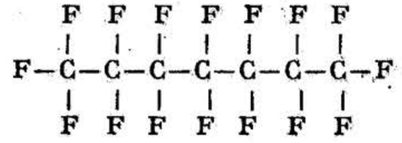
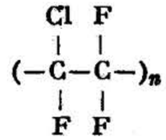
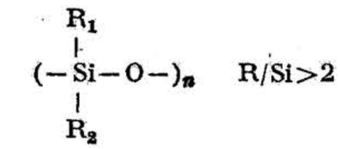
Perfecționarea continuă a diferitelor mecanisme și transmisii, puternic solicitate (viteză și sarcini mari, temperaturi înalte și joase, vid înaintat, acțiunea radiațiilor) au impus crearea prin sinteză a unor noi tipuri de lubrifianți cu proprietăți superioare uleiurilor minerale.

În etapa actuală datorită costului ridicat, folosirea lor este justificată pentru anumite tipuri de motoare şi mecanisme fine cu durata mare de funcţionare în regim special.

Din punct de vedere *structural*, lubrifianţii lichizi sintetici se clasifică în *compuşi organici* (esteri, disiloxani, hidrocarburi fluorurate şi clor-fluorurate) şi în *polimeri liniari cu catene flexibile* şi mase moleculare de ordinul 10^3—10^4 (tabelul 5.11).

TABELUL 5.11

Uleiuri lubrifiante sintetice

Denumire	*Structură chimică*
Dioctilftalat	
Polietilenoxid	$(-H_2C-CH_2-O-)_n$
Polifeniltioeter	$(-C_6H_4-S-)_n$
Perfluorheptan	
Policlortrifluoretilenă	
Tetraalchilsilan	$C_{12}H_{25}-S-(C_6H_{11})_3$
Polisiloxani :	
— **Polidimetilsiloxan**	$R_1=R_2=CH_3$
— **Polimetilfenilsiloxan**	$R_1=CH_3$, $R_2=C_6H_5$
— **Polimetiltrifluorpropilsiloxan**	$R_1=CH_3$; $R_2=C_3H_4F_3$

Uleiurile esterice prezintă calităţi lubrifiante şi de curgere bune. Diesterii obţinuţi din alcooli alifatici cu catene lungi şi din acizi dicarboxilici au temperaturi de congelare joase şi o bună dependenţă viscozitate-temperatură, favorabilă ungerii în regim de temperaturi joase şi înalte (tabelul 5.12). Se evidenţiază dietilpropil azelatul cu

TABELUL 5.12

Dependenţa viscozitate-temperatură şi temperaturile de congelare ale unor uleiuri esterice comparativ cu uleiurile minerale de calitate

Ulei	*Masa moleculară*	*Viscozitate* în cSt *la temperaturile :*		*Temperatura de congelare,* °C
		99,8°C	—40°C	
Mineral	—	2,53	2 600	—55
Di-2-etilhexilglutarat	356,5	2,17	715	—62
Di-2-etilhexiladipat	370,6	2,38	807	—67
Di-2-etilhexilsebacat	426,7	3,32	1 410	—55
Dietilftalat	222,2	1,73	—	—33
Trietilenglicoldi-2-etilhexanoat	402,5	2,41	1 890	—52
Decametilenglicol-di-2-etilhexanoat	426,6	3,26	1 850	—62

temperatura de congelare de —77°C şi viscozitatea de 429 cSt la temperatura de —40°C. Indicii de viscozitate ai diesterilor variază între 140—190, iar temperatura de inflamabilitate este de 205—235°C. Rezistenţa la oxidare termică este în general mică. Acest inconvenient a fost înlăturat la uleiurile obţinute prin esterificarea alcoolilor polihidroxilici (trimetilolpropan, pentaeritritol) cu acizii graşi monocarboxilici care conţin 5—10 atomi de carbon în moleculă.

Uleiurile hidrocarbonate fluorurate şi clorfluorurate ca de exemplu perfluorheptanul şi policlortrifluoretilena au proprietăţi lubrifiante foarte bune. Temperatura lor de congelare este joasă şi atinge pentru unele produse —70°C. Stabilitatea lor termooxidativă şi termică este foarte bună. Un dezavantaj al uleiurilor fluorurate reprezintă variaţia mare a viscozităţii cu temperatura.

Uleiurile polialchilenoxidice se caracterizează prin indici de viscozitate mari, care pentru unele produse ating 180 °C şi prin temperaturi de congelare pînă la —65°C. Ele prezintă o rezistenţă foarte bună la formarea lacurilor.

Uleiurile siliconice sînt polisiloxani, cu raportul dintre numărul total de radicali organici fixaţi pe atomul de siliciu şi numărul total al atomilor de siliciu din macromoleculă R/Si mai mare decît doi. Uleiurile siliconice formează o gamă foarte largă care cuprinde în majoritate uleiuri polimetilsiloxanice, metilfenilsiloxanice şi diferite tipuri de polisiloxani cu substituenţi cloruraţi la grupa fenilică. O particularitate a polidimetilsiloxanilor liniari reprezintă existenţa lor în stare lichidă, într-un interval foarte mare de valori pentru masele moleculare, care se întinde pînă la $5 \cdot 10^5$, mărimi la care ceilalţi

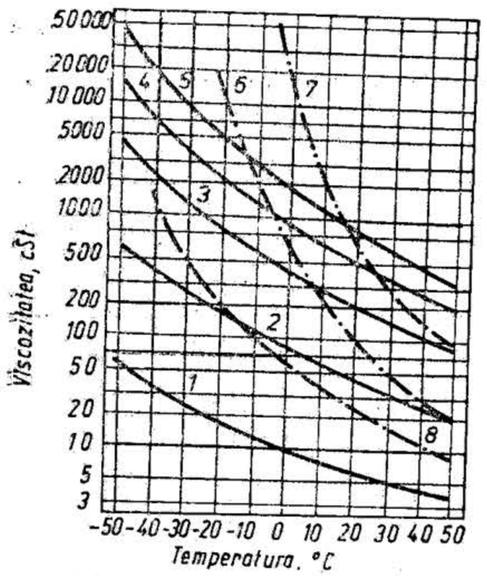


Fig. 5.6. **Curbele viscozitate-temperatură a uleiurilor siliconice în comparație cu uleiurile minerale și diesterice:** *1, 2, 3, 4, 5*—ulei siliconic; *6, 7*—ulei mineral; *8*—di-2-etil hexilsebacat.

polimeri sînt solizi. În mod corespunzător viscozitatea lor variază în funcție de masa moleculară de la 0,65 la aproximativ 10^6 cSt. Această lărgime neobișnuită a domeniului de existență lichid nu se regăsește în aceeași proporție la alte uleiuri siliconice.

Uleiurile siliconice se caracterizează printr-o dependență viscozitate-temperatură redusă comparativ cu uleiurile minerale sau cu celelalte tipuri de ulei sintetic (fig. 5.6). Această comportare este mult mai accentuată la uleiurile polimetilsiloxanice. Prin înlocuirea grupelor metilice cu alte grupe, dependența de viscozitate crește.

Temperatura maximă de utilizare a uleiurilor polimetilsiliconice este de 250°C, iar în vid sau în atmosferă inertă este de 300°C. Rezistența termică a uleiurilor polifenilsiliconice este și mai mare. Astfel în gaz inert ele pot fi utilizate pînă la 400°C. Temperatura de congelare a uleiurilor siliconice este foarte joasă, atingînd pentru unele produse —80°C.

Capacitatea de ungere a uleiurilor siliconice este satisfăcătoare și depinde de compoziția lor chimică și de natura suprafețelor metalice. Cele mai bune onctuozități pentru uleiurile metil siliconice se realizează la ungerea suprafețelor de oțel în contact cu bronz, crom, zinc, cadmiu. Proprietățile lubrifiante ale uleiurilor siliconice sînt ameliorate prin aditivare cu clorfenilmetilsilani și hidrocarburi alifatice clorurate.

ANEXA 1

Unități ale sistemului internațional SI și unități tolerate

Mărimea	*Simbol folosit în lucrare*	*Unitate SI*	*Unitate tolerată*	*Valoarea unității tolerate în unități SI*
Cantitatea de căldură	Q	J	cal	4,1868 J
Cantitatea de substanță, exprimată masic	m	kg	—	—
Cantitatea de substanță, exprimată molar	n	mol	—	—
Capacitatea calorică	C	J/K	cal/°C	4,1868 J/°C
Densitatea (masă volumică)	d	kg/m^3	kg/l	10^3 kg/m^3
Energia internă	U	J	cal	4,1868 J
Entalpia	H	J	cal	4,1868 J
Entropia	S	kJ/K	cal/°C	4,1868 J/°C
Lucrul mecanic	W	J	cal	4,1868 J
Presiunea	P	N/m^2	bar at kgf/cm^2 mm Hg	$10^5 N/m^2$ $9{,}80665 \cdot 10^4 N/m^2$ 133322 N/m^2
Temperatura termodinamică	T	K	—	—
Temperatura în scara Celsius	t	—	°C	—
Volum	V	m^3	l	$10^{-3} m^3$

ANEXA 2

Electronegativitatea elementelor chimice

H 2,1						
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	La-Lu 1,0—1,2	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1	—	—	—	—

ANEXA 3

Stabilitatea chimică a materialelor metalice

Denumire	*Alcalii*	HCl	HNO_3	H_2SO_4	*Soluții de săruri*	*Gaze industriale*	*Aer*
Oțel carbon	*R*[1]	*N*	*R*	*N*	*L*	*N*	*N*
Oțel inoxidabil Cr-Ni	*R*	*L*	*R*	*L*	*R*	*R*	*R*
Fontă silicioasă	*N*	*L*	*R*	*R*	*R*	*R*[2]	*R*
Fontă cu nichel	*R*	*L*	*R*	*R*	*R*	*R*[3]	*R*
Aluminiu	*N*	*N*	*L*	*N*	*L*	*R*	*R*
Cupru	*R*	*N*	*N*	*R*	*L*[4]	*L*	*R*
Nichel	*R*	*L*	*N*	*L*	*R*	*R*[3]	*R*
Plumb	*N*	*L*	*L*	*R*	*L*	*R*	*R*
Tantal	*R*[5]	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*
Zinc	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	—	*R*

R — rezistă bine ; *L* — rezistență medie ; *N* — nu rezistă.
1 — cu excepția celor concentrați ; *2* — cu excepția HCl, SO_2 ;
3 — cu excepția SO_2, H_2S ; *4* — în absența aerului ; *5* — cu excepția hidroxizilor alcalini la fierbere

ANEXA 4

Rezistența chimică a polimerilor, la 20°C

Polimer	HNO_3		HCl		H_2SO_4			HF	NaOH		*Solvenți*			
	10 %	conc.	10 %	conc.	10 %	50 %	98 %		10 %	50 %	*Acetonă*	*Alcool etilic*	*Benzen*	*Tetraclorură de carbon*
Copolimer ABS	*R*	*N*	*R*	*L*	*R*	*R*	*N*	—	*R*	*R*	*N*	*R*	*N*	*N*
Poliacetali	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	*R*	—	*L*	*R*	*R*	*R*
Poliamida : 6	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	*R*	*L*	*R*	—	—	*R*
6.6	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	*R*	*L*	*R*	—	—	*R*
Policlorură de vinil	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*L*	*R*	*R*	*R*	*N*	*R*	*N*	*L*
Poliesteri	*R*	*N*	*R*	*L*	*R*	*L*	*N*	*N*	*N*	*N*	*N*	*R*	*R*	*R*
Polieter clorurat	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	—	*R*	*R*	*N*	*R*	*R*	*R*
Polietilenă de densitate mică	*R*	*L*	*R*	*R*	*R*	*R*	*L*	*R*	*R*	*R*	*N*	*R*	*L*	*N*
Polimetacrilat de metil	*R*	*N*	*R*	*R*	*R*	*R*	*N*	*L*	*R*	*R*	*N*	*L*	*N*	*N*
Polipropilenă	*R*	*L*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*L*	—
Polistiren	*L*	*N*	*R*	*L*	*R*	*L*	*N*	—	*R*	*R*	*N*	*R*	*N*	*N*
Politetrafluoretilenă	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*L*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*
Rășină epoxidică	*R*	*N*	*R*	*R*	*R*	*R*	*N*	*R*	*R*	*L*	*L*	*R*	*L*	*R*
Rășină fenol-formaldehidică	*R*	*N*	*R*	*N*	*L*	*L*	*N*	*N*	*L*	*N*	*R*	*R*	*R*	*R*
Rășină siliconică	*R*	*L*	*R*	*R*	*R*	*R*	*N*	—	*R*	—	*N*	*N*	*N*	*N*

R — rezistent ; *L* — rezistență satisfăcătoare ; *N* — nerezistent.

ANEXA 5

Rezistența chimică a elastomerilor

Agent coroziv	*Temp. °C*	*Cauciuc*				
		natural	*butadien-acrilonitrilic*	*butadien-stirenic*	*butilic*	*cloroprenic*
Acetaldehidă	20	*L*	*N*	*N*	*R*	*L*
Acetonă	20	*L*	*N*	*R*	*R*	*L*
Acid acetic glacial	20	*R*	*L*	*L*	*R*	*L*
Acid clorhidric	20	*L*	*N*	*L*	*R*	*L*
Acid clorhidric	70	*L*	*N*	*N*	*L*	*L*
Acid cromic	20	*N*	*N*	*N*	*L*	*N*
Acid fluorhidric 65 %	20	*R*	*L*	*L*	*R*	*L*
Acid azotic 25 %	20	*N*	*N*	*N*	*L*	*N*
Acid azotic 8 %	40	*L*	*L*	*L*	*R*	*L*
Acid sulfuric 10 %	20	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*
	95	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*
Acid sulfuric 98 %	40	*N*	*N*	*N*	*R*	*N*
Alcool etilic	20	*R*	*R*	*R*	*R*	*L*
Amoniac gazos uscat	20—80	*L*	*L*	*L*	*L*	*R*
Clor gazos uscat	85	*R*	*L*	*L*	*L*	*L*
Clor umed	20	*L*	*L*	*L*	*L*	*L*
Apa oxigenată	20	*N*	*N*	*N*	*N*	*R*
Apa de conductă	40	*L*	*R*	*L*	*N*	*L*
Gaze naturale	20	*L*	*R*	*L*	*N*	*R*
Hidrogen gazos	20	*L*	*R*	*L*	*R*	*L*
Hidrogen sulfurat :						
gaz uscat	20	*L*	*L*	*L*	*R*	*L*
gaz umed	20	*L*	*L*	*L*	*R*	*L*
Solvent pentru lacuri	20	*N*	*N*	*N*	*L*	*N*
Benzen	20	*N*	*N*	*N*	*L*	*N*

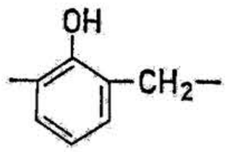
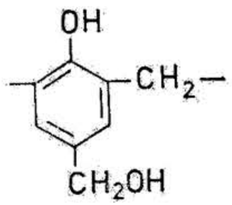
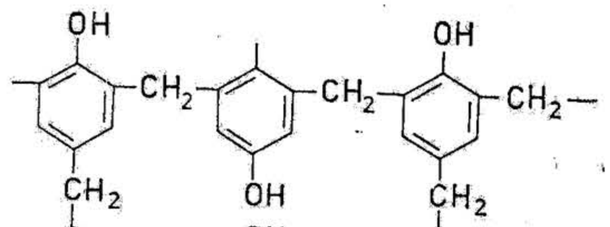
N — nerezistent ; *L* — rezistență limitată ; *R* — rezistent.

ANEXA 6

Polimeri și elastomeri folosiți în construcția de utilaj chimic

Material	*Structura chimică a verigii elementare*
1	2
Copolimer ABS : acrilonitril-butadienă-stiren	$-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\vert}{CH}}-$
Copolimer butadienă-acrilonitril	$-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{\vert}{CH}}-$
Copolimer butadienă-stiren	$-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\vert}{CH}}-$
Poliacetat de vinil	$-H_2C-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{\vert}{CH}}-$
Poliacid acrilic	$-H_2C-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{\vert}{CH}}-$
Polialcool vinilic	$-H_2C-\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{CH}}-$
Poliacrilamida	$-CH_2-\underset{\displaystyle CONH_2}{\underset{\vert}{CH}}-$
Poliacrilonitril	$-H_2C-\underset{\displaystyle CN}{\underset{\vert}{CH}}-$
Polician acrilat de metil	$-H_2C-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CN}{\overset{\vert}{C}}}}-$
Polimetacrilat de metil	$-H_2C-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-$

1	2
Poliamida 6 : policaprolactama	$-NH-(CH_2)_5-CO-$
6,6 : polihexametilen-adipamidă	$-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-$
11 : poliundecamidă	$-NH-(CH_2)_{10}-CO-$
Metilolpoliamidă	$-HN-(CH_2)_n-\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{\vert}{N}}-OC-(CH_2)_m-CO-$
Polibutadienă	$-H_2C-CH=CH-CH_2-$
Policarbonați	$-O-C_6H_4-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}}}-C_6H_4-O-CO-$
Policloropren	$-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{C}}=CH-CH_2-$
Policlorură de vinil	$-H_2C-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}-$
Policlorură de viniliden	$-H_2C-\overset{\displaystyle Cl}{\overset{\vert}{\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{C}}}}-$
Poliepoxizi	$-O-C_6H_4-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}}}-C_6H_4-O-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-$
Poliesteri :	
— saturați : polietilen-tereftalat	$-OC-C_6H_4-CO-O-(CH_2)_2-O-$
— nesaturați : polietilen-maleat	$-OC-HC=CH-CO-O-(CH_2)_2-O-$
Polieterclorurat	$-O-CH_2-\overset{\displaystyle CH_2Cl}{\overset{\vert}{\underset{\displaystyle CH_2Cl}{\underset{\vert}{C}}}}-CH_2-$

1	2
Polietilenă	$-CH_2-CH_2-$
Polimeri fenolformaldehidici:	
— novolac	
— rezol	
— rezită	
Polimeri fluoruraţi :	
— tetrafluoretilenă(teflon)	$-F_2C-CF_2-$
— polifluorura de viniliden	$-H_2C-CF_2-$
Poliizobutilena	$-H_2C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle |}{C}}}}-$
Poliizopren	$-H_2C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH-CH_2-$
Poli α-metil stiren	$-H_2C-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle |}{C}}}}-$

1		2
Polipropilenă		$-H_2C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-$
Polisiliconi :	polidimetilsiloxan	$-Si(CH_3)_2-O-$
	polimetilfenilsiloxan	$-Si(CH_3)(C_6H_5)-O-$
	polimetiltrifluorpropilsiloxan	$-Si(CH_3)(CH_2-CH_2-CF_3)-O-$
	polimetilcianopropilsiloxan	$-Si(CH_3)(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CN)-O-$
Polistiren		$-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-$
Poliuretani		$-O-(CH_2)_4-O-CO-NH-(CH_2)_6-NH-CO-$
Polivinilamina		$-H_2C-\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-$

ANEXA 7

Terminologie adoptată în domeniul compușilor macromoleculari

ACOPERIRE — aplicarea unui strat subțire de material sub formă lichidă sau pulbere pe un obiect finit, în scop protector și de finisare decorativă.

AMESTEC DE FORMARE (compound, compoziție) — amestecul de polimer și material auxiliar pregătit pentru prelucrare.

COMPOZIȚII ADEZIVE (clei) — materiale nemetalice sub formă de soluții sau pastă cu care se pot obține asamblări de piese prin adeziune și coeziune la substrat.

ELASTOMERI — compuși macromoleculari asemănători cauciucului natural care se deformează reversibil suferind alungiri foarte mari chiar sub acțiunea forțelor mici.

MATERIALE AUXILIARE — termen general adoptat pentru materiale introduse în polimer în scopul modificării proprietăților și comportării la îmbătrînire (materiale de umplutură, plastifiant, colorant, lubrifiant, stabilizatori).

MATERIAL PLASTIC — materialul care în formă finită conține compusul macromolecular și materialele de umplutură.

MATERIAL PLASTIC ARMAT — materiale plastice care conțin înglobate fibre sau țesături din diferite materiale (sticlă, azbest, fibre carbon etc.) care le conferă rezistență mecanică superioară.

MATERIAL PLASTIC STRATIFICAT — materiale plastice formate prin suprapunere de straturi de material (lemn, hîrtie, azbest etc.) impregnate cu rășini sintetice.

ORGANOSOL — dispersie de polimer în plastifiant care conține și solvenți ușor volatili, care reduc viscozitatea amestecului.

PLASTISOL — dispersie de polimer fin divizat în plastifiant, care prin încălzire se transformă în gel.

PRELUCRARE (formare) — transformarea amestecului de formare în piese finite sau semifinite prin diferite metode.

CALANDRE — proces continuu de formare a foliilor de polimer cu ajutorul calandrului.

COMPRESIUNE — proces de formare prin comprimarea materialului în matrițe (forme) încălzite.

EXPANDARE — proces de formare a polimerilor cu structură celulară prin introducerea agenților de spumare în amestec.

EXTRUDERE — proces de formare a țevilor și pieselor goale în interior prin trecerea continuă a amestecului de formare prin șnecul încălzit al extruderului.

INJECȚIE — proces de formare prin traversarea unui volum dozat de amestec de formare printr-o duză, sub presiune și temperatură, într-o formă relativ rece.

TURNARE — proces de formare prin turnarea polimerului lichid într-o matriță unde se solidifică la cald sau la rece.

RETICULARE — legarea catenelor polimerului prin legături de valență primară, cu formare de structuri spațiale.

UMPLUTURĂ — material anorganic sau organic, care nu se topește la temperatura de prelucrare și se încorporează în polimer, pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-mecanice a produsului finit și reducerea costurilor.

BIBLIOGRAFIE

1. Atanasiu, I.A. — *Manual de electrochimie generală.* Editura didactică și pedagogică, București, 1963.
2. Antropov, L. Theoretical Electrochemistry, Mir Publishers, Moscow, 1972.
3. Andonianț, Gh., Bay, E., Gherman, C. — *Protejarea materialelor metalice prin oxidare și fosfatare.* Editura tehnică, București, 1976.
4. Banta, M., Cornea, I., Mateescu, M.— *Adezivi sintetici moderni.* Editura tehnică, București, 1967.
5. Blaga, A., Robu, C. — *Chimia și tehnologia polimerilor pentru pelicule.* Editura tehnică, București, 1977.
6. Bockris, J. O'M., Reddy, A. K. N. — *Modern Electrochemistry.* vol. 2, M.T.S. Macdonald, London, 1970.
7. Cădariu, I. — *Chimie fizică. Stările de agregare și termodinamica chimică.* Editura didactică și pedagogică, București, 1971.
8. Constantinescu, M., Badea, T. — *Coroziune și protecție anticorozivă,* Editura didactică și pedagogică, București, 1978.
9. Constantinescu, M. — *Tehnologia cromării pieselor metalice,* Editura tehnică, București, 1977.
10. Daniels, F. Alberty, R.A. — Physical chemistry, John Wiley and Sons, New York, 1962.
11. Drinberg, A. Ia., Snedze, A.A., Tihomirov, A.V. — *Tehnologia peliculelor de lacuri și vopsele.* Editura tehnică, București, 1955.
12. Drimuș, I. — Rev. de Coroziune 1(1), 1971.
13. Erdey-Gruz, Tibor — *Kinetics of Electrode Processes.* Akadémiai Kiado, Budapest, 1972.
14. Fascko, Gh. — *Teoria proceselor de coroziune și a metodelor de protecție contra coroziunii.* Centrul de Documentare a Ind. Petrol Chimie, București, 1965.
15. Feldman, D. — *Tehnologia compușilor macromoleculari.* Editura tehnică, București, 1974.
16. Gavăț, I., Costescu, D. — *Produși macromoleculari.* Editura tehnică, București, 1954.
17. Ghircoiaș, Tr. — Revista de Coroziune 1 (1), 1971.
18. Goldenberg, N., Has, T. — *Policlorura de vinil.* Editura tehnică, București, 1972.
19. Goldenberg, N., Diaconu, I., Butucea, V., Dobrescu, V. — *Poliolefine.* Editura tehnică, București, 1976.
20. Hagymaș, Gh., Firoiu, C., Radovici, O. — *Coroziunea și protecția metalelor.* Editura tehnică, București, 1963.
21. Horun, S. — *Memorator de materiale plastice și auxiliare.* Editura tehnică, București, 1973.
22. Horun, S. — *Aplicațiile materialelor plastice.* Editura tehnică, București, 1975.
23. Horun, S. — *Aditivi pentru prelucrarea polimerilor.* Editura tehnică, București, 1978.
24. Ivăşcanu, S. — *Coroziunea și protecția anticorosivă.* Litografia I.P. Iași, 1975.
25. Julg, A. — *Chimia cuantică.* Editura științifică, București, 1971.
26. Kireev, V. — *Chimie fizică.* Editura tehnică, București, 1962.
27. Klinov, I.K. — *Coroziunea aparaturii chimice și materiale anticorosive.* Editura tehnică, București, 1957.
28. Literat, L. — *Chimie generală.* Editura didactică și pedagogică, București, 1975.
29. Lucrările seminarului de acoperiri refractare 26—28 mai 1964, Ed. Nauka, Leningrad, 1965.
30. Lupuțiu, I., Duțu N. — *Politetrafluoretilena și folosirea ei în industrie.* Editura tehnică, București, 1977.
31. x x x — Metal Finishing Guidbook Directory for 1976 Metal and Plastics publication Inc.
32. Mihalcu, N. — *Materiale plastice armate.* Editura didactică și pedagogică, București, 1973.
33. Mellan, J. — *Corrosion Resistant Materials Handbook Noyes Data Corporation.* New Jersey S.U.A., 1976.
34. Marinescu, D., Negruș, E. — *Combustibili, lubrifianți și materiale speciale pentru automobile.* Editura didactică și pedagogică, București, 1977.
35. Neniţescu, C. D. — *Chimie generală.* Editura didactică și pedagogică, București, 1972.
36. Necrasov, B.V. — *Curs de chimie generală.* Editura tehnică, București, 1955.
37. Niac, G. — *Chimie fizică,* vol. 3, Editura tehnică, București, 1970.
38. Noll, W. — *Chimia și tehnologia siliconilor.* Editura tehnică, București, 1969.
39. Oprean, L., Strat, L., Maltezeanu, G. — *Îndreptar galvanostegic.* Editura tehnică, București, 1969.
40. Oniciu, L. — *Chimie fizică. Electrochimie.* Editura didactică și pedagogică, București, 1977.
41. Poliakov, K.A. — *Materiale nemetalice rezistente la agenți chimici.* Editura tehnică, București, 1955.
42. Pauling, L. — *Chimie generală.* Editura științifică, București, 1972.
43. Pannetiev, G., Souchay, P. — *Chimie générale. Cinetique chimique.* Ed. & Masson Cie, Paris, 1964.
44. Papok, K. K., Semenido, E.G. — *Motornie i reactivnie masla i jidkosti,* Ed. Himia, Moscova, 1963.
45. Rădoi, I., Nemeș, M., Radovan, C. — *Electrochimie.* Editura Facla, Timișoara, 1974.
46. Radovici, O. — *Protecția anticorozivă în industria petrolului și chimiei.* Centrul de Documentare al Ministerului Industriei Chimice, 1965.
47. Rădulescu, G.A. — *Fabricarea uleiurilor lubrifiante.* Editura tehnică, București, 1967.
48. Rădulescu, G.A. — *Proprietățile țițeiurilor românești.* Editura Academiei R.S.R., București, 1974.
49. Steopoe, A.G. — *Materiale de construcție.* Editura tehnică, București, 1964.
50. Timaru, E., Dumitrescu, I. — *Îndrumar practic pentru protecția anticorozivă.* Editura tehnică, București, 1966.
51. Tomescu, M. *Chimie și coroziune,* Litografia I.P.B., 1978.
52. Vîlcu, R. — *Termodinamica chimică.* Editura tehnică, București, 1975.
53. Volintiru, T., Ivan, Gh. — *Bazele tehnologice ale prelucrării elastomerilor.* Editura tehnică, București, 1974.